

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE MEDICINA

Departamento de Odontología Preventiva y Comunitaria



TESIS DOCTORAL

Los metales traza en el agua de abastecimiento público y la salud bucodental

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Belén Catalán Alonso

Madrid, 2015

TESIS DOCTORAL

**LOS METALES TRAZA EN EL AGUA DE ABASTECIMIENTO PUBLICO
Y
LA SALUD BUCODENTAL**

por

BELEN CATALAN ALONSO
Licenciada en Medicina y Cirugía

FACULTAD DE ODONTOLOGIA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

para la obtención del
Grado de DOCTOR EN MEDICINA Y CIRUGIA

Madrid, Septiembre 1990

Director de la Tesis: Prof.Dr. Rafael Riobóo García

AGRADECIMIENTOS.

Esta Tesis Doctoral se ha podido realizar gracias al interés y ayuda de muchos científicos y profesionales. Como trabajo multidisciplinar, me han ayudado a coronar con éxito esta investigación científicos y profesionales encuadrados en distintos campos de la ciencia.

Primeramente y de forma especial, debo agradecer al Profesor Dr. D. Rafael Riobón García, Catedrático de Odontología Preventiva y Comunitaria. El, ha sabido entregar de forma generosa sus valiosos conocimientos como profesor y como investigador, guiando mi investigación y compartiendo su extraordinaria creatividad.

A los médicos de la provincia de Avila que en todo momento me han brindado su apoyo, en especial los de los pueblos estudiados, por las facilidades encontradas.

A Ricardo Castelló, Geólogo, que ha colaborado y supervisado los aspectos geológicos que figuran en la Tesis.

A M^a Pilar Catalán Alonso, que me ayudó a realizar la toma de muestras y los análisis químicos. A los doctores D. Pedro Martí y D. Francisco Bermejo, en cuyos laboratorios de Aguas de Valencia y de Química Analítica de la Universidad de Santiago de Compostela se realizaron los análisis.

Al Doctor Ingeniero José M^a Catalán y a la Doctora D^{ña} Isabel Hernández que aportando su experiencia y ayuda, colaboraron en el tratamiento estadístico de los datos.

A los que con su ayuda y aliento, mecanógrafo, delineantes y demás personas que en todo momento me han ayudado y alentado en las horas difíciles que se presentan en toda investigación.

A todos, mi eterno agradecimiento.

I N D I C E

Página

Capítulo 1. Hipótesis de trabajo

1.1. Introducción: el problema	1
1.2. Planteamiento del tema	2
1.3. Objetivos perseguidos	5

Capítulo 2. Revisión bibliográfica

2.1. Antecedentes históricos e investigación	10
2.2. Generalidades sobre el agua y sus componentes	18
2.3. Concepto de sales, reminerali- zación y desmineralización	39
2.4. Elementos traza y salud buco- dental	46
2.4.1. Molibdeno	55
2.4.2. Vanadio	73

2.4.3. Cobre	80
2.4.4. Estroncio	96
2.4.5. Litio	113
2.4.6. Boro	125
2.4.7. Selenio	130
2.4.8. Magnesio	155
2.4.9. Plomo	171
2.4.10. Cadmio	187
2.4.11. Silice	199
2.4.12. Zinc	205
2.4.13. Manganeso	221
2.4.14. Iodo	231
2.4.15. Cobalto	234
2.4.16. Estaño	239
2.4.17. Flúor	242

Capítulo 3. Material y métodos.

3.1. Poblaciones estudiadas	259
3.2. Somera síntesis litológica de la provincia de Avila	266
3.2.1. Encuadre geográfico y geo- lógico	266

3.2.2. Geomorfología: red de drenaje	269
3.2.3. Litología	270
3.2.4. Hidrogeología	271
3.2.5. Acuíferos superficiales	274
3.2.6. Acuíferos profundos	275
3.2.7. Calidad química del agua subterránea	276
3.3. Toma de muestras de agua	279
3.4. Técnicas de análisis de agua	281
3.4.1. pH	281
3.4.2. Conductividad	282
3.4.3. D.Q.O.	285
3.4.4. Cloruros	288
3.4.5. Alcalinidad	290
3.4.6. Sulfatos	292
3.4.7. Calcio	295
3.4.8. Magnesio	297
3.4.9. Sodio	300
3.4.10. Potasio	303
3.4.11. Sílice disuelta	304
3.4.12. Nitratos	307
3.4.13. Fluoruros	310

3.4.14. Aluminio	314
3.4.15. Hierro	318
3.4.16. Determinación conjunta de zinc, cadmio, plomo y cobre	323
3.4.17. Magnesio	327
3.4.18. Selenio	329
3.4.19. Litio	331
3.4.20. Estroncio	332
3.4.21. Molibdeno	334
3.5. Criterios diagnósticos e índices	336
3.5.1. Muestra de las poblaciones seleccionadas	336
3.5.2. Metodología de la recogida de datos	336
3.6. Método bicestadístico	339

Capítulo 4. Resultados.

4.1. Tabla de datos y estadísticos univariantes	342
4.2. Análisis de la matriz de correla- ción y representación bivariante de las variables significativas	352

4.3. Análisis de agrupamiento de individuos	362
4.4. Análisis de componentes principales..	365
4.4.1. Para 13 pueblos y 20 variables..	365
4.4.2. Análisis de componentes principales para todas las variables y para 11 pueblos	369
4.4.3. Eliminación de las variables extrañas: pH, conductividad, y D.Q.O. para 11 pueblos	381
4.4.4. Eliminación de zinc y plomo para 11 pueblos	390
Capítulo 5.	
Discusión	397
Capítulo 6.	
Conclusiones	412
Bibliografía	420

F I G U R A S.

Figura	Página
1	39
2	247
3	273
4	333
5	357
6	357
7	358
8	358
9	360
10	360
11	361
12	361
13	363
14	364
15	370
16	371
17	372
18	373
19	377
20	378

Figura	Página
21	379
22	380
23	386
24	387
25	388
26	389
27	393
28	395
29	397

T A B L A S

Tabla número	Página
I	58
II	59
III	61
IV	75
V	79
VI	89
VII	93
VIII	93
IX	100
X	108
XI	114
XII	122
XIII	134
XIV	138
XV	146
XVI	157
XVII	165
XVIII	178
XIX	189
XX	196
XXI	203

Tabla número	Página
XXII	206
XXIII	215
XXIV	218
XXV	222
XXVI	227
XXVII	237
XXVIII	285
XXIX	341
XXX	344
XXXI	344
XXXII	349
XXXIII	349
XXXIV	351
XXXV	353
XXXVI	355
XXXVII	368
XXXVIII	368
XXXIX	375
XL	375
XLI	383
XLII	383
XLIII	391

CAPITULO I

HIPOTESIS DE TRABAJO

1.1.- Introducción: El problema.

El hombre, en su avanzar más y más en el empeño de conocer los secretos que guarda la naturaleza, tiene como primer objetivo el mejorar su calidad de vida mediante el logro de una salud óptima.

De entre los distintos aspectos que la misma abarca, no es el menos importante el conseguir una salud bucodental adecuada, siendo el descubrimiento de la importancia del flúor como preventivo de la caries dental el primer hito que permitió avanzar hacia aquella meta.

Ahora bien, el estudio en profundidad del tema ha llevado al reconocimiento de que el mismo no es tan simple, y que además del flúor, que por otra parte es un elemento muy importante, son otros muchos los factores que influyen en la salud bucodental.

En la actualidad y como consecuencia del avance logrado en el análisis químico instrumental, que ha permitido determinar concentraciones de $\mu\text{g/L}$, se tiene la evidencia de la influencia, positiva o negativa, que determinados metales traza tienen en la salud bucodental de los humanos.

Las investigaciones de la acción de estos metales traza son de interés mundial, siendo el objetivo de esta Tesis Doctoral el estudio sobre determinados aspectos de dicha acción.

1.2.- Planteamiento del tema.

El desarrollo de la tecnología en las últimas décadas ha traído como consecuencia la aparición, en los ambientes que rodean al hombre, de varios grupos de sustancias que tienen una gran influencia en el balance natural de los sistemas vivos, sustancias que en gran mayoría pueden ser vehiculadas por el agua.

Se estima que las aguas residuales urbanas e industriales introducen en las aguas naturales cerca de un millón de poluentes diferentes. De estas pueden hacerse varios grupos, algunos de los cuales son:

Pesticidas

Nutrientes

Sustancias radiactivas

Sustancias policíclicas aromáticas

Metales traza

Materia orgánica diversa

Sales en concentración mayor que la original.

Estas sustancias pueden provocar en el agua de bebida:

Aumento de la salinidad por encima de niveles tolerables y deseables.

Malos olores y sabores.

Crecimiento excesivo de algas.

Disminución de la concentración de oxígeno.

Disminución de la calidad del agua para distintos usos.

Peligro para la salud de los seres que ingieran el agua contaminada.

En este último apartado es donde vamos a detenernos, ya que si muchas sustancias son beneficiosas para la salud, otras son nocivas, contribuyendo su presencia a acelerar el desarrollo de muchas enfermedades que pueden causar incluso la muerte (arteriosclerosis, enfermedades cardiovasculares, etc), no siendo la menos importante su incidencia en la caries dental, objeto de esta investigación.

1.3.- Objetivos perseguidos.

De entre todas las sustancias contaminantes, son los metales traza y su influencia en la salud o enfermedad bucodental lo que vamos a investigar. Estos se encuentran dentro del grupo de las sustancias inorgánicas presentes en el agua cuyo origen es: o natural o como consecuencia de la actividad del hombre.

Por otra parte, desde hace mucho tiempo se conoce la influencia que determinados elementos inorgánicos ejercen en el desarrollo integral del organismo humano. Unos son necesarios, siendo su presencia o ausencia signo de salud o enfermedad. Otros son inocuos o bien no se conoce su acción en el organismo humano de acuerdo con el estado actual de la ciencia, y por último, hay un tercer grupo cuya presencia es nociva para el organismo humano.

Alguna de las sustancias anteriormente citadas están en el ambiente, pudiendo ser la vía de entrada en el organismo: aérea, oral (vehiculada por los alimentos sólidos o líquidos) o por los medicamentos en sus diferentes vías de administración.

En la actualidad, son los metales traza los que des-

piertan mayor interés por parte de los investigadores, debido, entre otras razones, al desconocimiento en profundidad de la acción que la mayoría de ellos realizan y al conocimiento de su acción nociva en la salud bucodental cuando están presentes en determinadas condiciones. No debemos despreciar la influencia que ejercen elementos o compuestos como el fluor, sodio, cloro, sulfatos, nitratos, arsénico, etc.

Por ésto, aunque el presente trabajo versa sobre los metales traza, no hemos olvidado, en el momento de valorar los resultados a la luz de los conocimientos actuales, la acción que realizan todos aquellos elementos o compuestos, no sólo de una manera individual, sino en su conjunto por adición, antagonismo y/o sinergismo.

Por lo dicho anteriormente, se comprende que nuestra investigación vaya dirigida a estudiar la presencia, vehiculación e influencia que sobre la salud y/o enfermedad bucodental producen en una población determinados compuestos inorgánicos y en particular los metales traza, su origen y su posible eliminación.

Es obvio que todo trabajo de investigación permite profundizar en el conocimiento de la materia objeto de es-

tudio. Ello permite, en mayor medida si es puntera y de vanguardia, vislumbrar nuevos horizontes a la vez que líneas innovadoras de investigación a seguir en el futuro. Lo aquí tratado, dentro de su modestia, permite dar un paso adelante en el conocimiento de la repercusión que tiene sobre la salud bucodental la presencia de los metales traza en el agua de bebida.

Esta línea es apasionante, tanto por su dificultad y originalidad, como por las consecuencias que para la salud o enfermedad bucodental tiene. No olvidemos que el agua es alimento y medicamento y ha sido a lo largo de la historia de la humanidad, el signo de salud de las personas contribuyendo a su higiene personal y de su hábitat, y la que ha vehiculado los microorganismos patógenos causantes de multitud de enfermedades, alguna de las cuales, en períodos de epidemias, diezaban las poblaciones. Recordemos como enfermedades más corrientes en épocas pasadas y presentes la hepatitis, gastroenteritis vírica, poliomielitis, cólera, fiebre tifoidea y paratíficas, disenteria bacilar, etc., etc., y la mejor demostración de la influencia del agua en su transmisión es que la cloración de la misma ha contribuido a un mayor bienestar del hombre, a un alargamiento de la vida y a una mejora general de la salud.

Y también de todos es conocida la disminución de la incidencia de caries en las poblaciones cuya agua de abastecimiento público contiene 1 parte por millón de flúor aproximadamente.

En esta investigación van a confluír y nos vamos a servir del concurso de varias ciencias, además de la medicina, las cuales en su conjunto y con su ayuda nos va a permitir extraer conclusiones válidas de los datos de que dispongamos.

En efecto, la Geología, Geografía, Hidrogeología y Geoquímica nos van a dar a conocer la mineralización de las aguas naturales objeto de estudio, características de las cuencas, su población, vegetación, meteorología, etc., el origen de las aguas y de los macro y microconstituyentes y los distintos procesos evolutivos, desde el origen hasta su ingestión por el hombre.

La Hidrología, la Hidráulica y la Química nos van a dar a conocer la influencia que los caudales de agua dispuestos y la red de distribución tienen en la calidad del agua, así como la forma en que estos metales traza (disueltos, en suspensión, adsorbidos, absorbidos, como sustancias inorgánicas u orgánicas, estado de oxidación, etc.,)

se presentan en el punto de origen y lo que es más importante, en el mismo lugar de consumo.

Por último, la utilización de los instrumentos que el estudio de la polución de las aguas pone a nuestra disposición, permitirá conocer la influencia que en la calidad de las aguas ejerce el hombre, voluntaria o involuntariamente, añadiendo sustancias nocivas producidas como consecuencia de su "metabolismo social" o "dinámica social".

CAPITULO 2

REVISION BIBLIOGRAFICA.

2.1.- Antecedentes históricos e investigación.

Para el desarrollo de la presente investigación, se procedió a realizar una revisión minuciosa en las bibliotecas especializadas, culminando con un barrido bibliográfico realizado en el Gabinete de Documentación Científica del Centro de Estudios y Documentación Europea (CEYDE) de la Universidad Politécnica de Madrid.

La consulta se basó en las siguientes bases de datos internacionales:

MEDLINE

La MEDLINE (MEDLARS onLINE) es una base de datos realizada por la U.S. National Library of Medicine (N M L), es una de las mayores base de datos de literatura científica biomédica. MEDLINE corresponde a tres índices

impresos: Indice médico, Indice de Literatura Dental e Indice Internacional de Niños Lactantes y en ellos se encuentran artículos publicados en unas 3000 revistas internacionales.

Los selección de los conjuntos se hizo a partir del año 1980 con las palabras clave siguientes:

Conjunto	Artículos	Descripción
1	6070	CARIES
2	50030	CALCIO
3	13273	MAGNESIO
4	835	ALUMINIO
5	944	MOLIBDENO
6	3228	MANGANESO
7	4976	LITIO
8	2476	SELENIO
9	221	1 * 2
10	23	1 * 3
11	5	1 * 4
12	6	1 * 5
13	5	1 * 6
14	5	1 * 7
15	10	1 * 8
16	0	1*2*3*4*5*6*7*8

En otro barrido, encontramos:

1	6	AGUA (W) ALIMENTO
2	1147	AGUA (W) BEBIDA
3	293	METALES (W) PESADOS
4	232	ELEMENTOS (W) TRAZA
5	6930	IONES
6	7	EFFECTOS (W) SALUD
7	138	EFFECTOS (W) SALUD?
8	20057	TOXICIDAD
9	524	3 + 4
10	101	METALES (W) TRAZA
11	394	3 + 10
12	9	11 * 2
13	1	11 * 7
14	50	11 * 8
15	9	5 * 2
16	0	5 * 7
17	29893	CALCIO
18	14380	MAGNESIO
19	41269	SODIO
20	11	POTASIO
21	2792	FLUORUROS
22	23162	POTASIO
23	80975	17 + 18 + 19 + 22
24	3	23 * 7

- 13 -

25	0	21 * 7
26	4574	CARIES
27	561	21 * 26

Y por fin en un tercero, encontramos:

1	6198	CARIES
2	960	VANADIO
3	8576	ZINC
4	180	COBRE
5	7093	COBRE
6	947	ESTRONCIO
7	3820	BARIO
8	831	TITANIO
9	3693	CADMIO
10	19300	PLOMO
11	2	1 * 2
12	65	1 * 3
13	20	1 * 5
14	22	1 * 6
15	2	1 * 7
16	8	1 * 8
17	6	1 * 9
18	26	1 * 10

Del primer barrido se pidieron 275 resúmenes, 72 del segundo y 151 del tercero.

CA SEARCH

La base de datos CA SEARCH contiene datos bibliográficos, expresiones de palabras clave y registro de índices para todos los documentos cubiertos por el Chemical Abstracts Service. Contiene información sobre la bibliografía básica que aparece impresa en el Chemical Abstracts, vocabulario controlado en la CA General Subject Heading y CAS Registry Numbers. La mayor parte de los artículos son obtenidos del Chemical Abstracts Service u otros documentos que se suministran.

Los conjuntos seleccionados fueron a partir de 1980 con las palabras clave siguientes:

Conjunto	Artículos	Descripción
1	747	CARIES
2	49295	CALCIO
3	26448	MAGNESIO
4	300	ALUMINIO
5	19394	MOLIBDENO
6	23016	MANGANESO
7	25475	LITIO
8	7668	SELENIO
9	51	S1 * S2
10	13	S1 * S3

- 15 -

11	0	S1 * S4
12	5	S1 * S5
13	4	S1 * S6
14	4	S1 * S7
15	1	S1 * S8
16	0	S1*S2*S3*S4*S5*S6*S7*S8

Y en otro barrido:

1	726	CARIES
2	10880	VANADIO
3	37661	ZINC
4	94	COBRE
5	56531	COBRE
6	6320	ESTRONCIO
7	8929	BARIO
8	28051	TITANIO
9	19174	CADMIO
10	25996	PLOMO
11	0	S1 * S2
12	13	S1 * S3
13	4	S1 * S5
14	9	S1 * S6
15	1	S1 * S7
16	7	S1 * S8
17	0	S1 * S9
18	1	S1 * S10

Del primer barrido se pidieron 78 resúmenes y 35 del segundo.

WATERNET

La base de datos WATERNET proporciona un índice lógico de las publicaciones de la American Water Works Association y AWWA Research Foundation. Son incluidos libros y proceedings, journals, newsletters, standards, manuales, handbooks, y estándares de calidad de aguas. Se hace un énfasis sobre los reports técnicos y estudios de uso del agua, agencias reguladoras, y grupos de investigación en los Estados Unidos y sus territorios, Canadá, México, y Latino América. Datos de Europa y Asia también son recogidos. Los temas que cubre incluyen: el agua para la bebida y la industria, uso del agua industrial, evaluación del agua y su conservación, polución e historia del suministro de agua.

En el barrido de esta base de datos se obtuvo:

1	0	AGUA (W) ALIMENTO
2	1523	AGUA (W) BEBIDA?
3	262	METALES (W) PESADOS?
4	29	ELEMENTOS (W) TRAZA?
5	41	METALES (W) TRAZA?
6	698	EFFECTOS (W) SALUD?

7	204	TOXICIDAD
8	44	TOXICOLOGIA
9	773	POLUCION
10	318	3 + 4 + 5
11	31	10 + 2
12	8	11 + 6
13	234	7 + 8
14	2	11 + 13
15	2	11 + 9

De este barrido se pidieron 35 resúmenes.

Estos artículos, con los demás documentos encontrados en las bibliotecas especializadas, pasaron a formar parte de la bibliografía de la investigación.

La lectura y análisis detenido de la literatura científica a que se hace referencia, ha permitido preparar una puesta al día del estado del arte en relación con el tema de investigación de esta Tesis. En consecuencia, resumimos de forma ordenada los aspectos de interés del tema.

7.2.- Generalidades sobre el agua y sus componentes.

El agua natural, cuya forma más abundante tiene de fórmula H_2O , juega un papel primordial en el desarrollo de los seres vivos, siendo imprescindible para la higiene, tanto de los individuos como de su hábitat. Es un factor fundamental para el desarrollo de los vegetales, estando asociada a multitud de minerales y rocas. Esta especie química es determinante de muchas de las características físico-químicas y biológicas imperantes en el globo terráqueo, pudiéndose afirmar que la misma es la base de la vida, ya que sin su presencia y propiedades singulares, aquella sería imposible sobre la Tierra.

Las sales disueltas en el agua le confieren a ésta características distintas de las que tiene el agua especie química, variando las mismas incluso de una clase de agua a otra, dependiendo del tipo de sustancias disueltas y de su concentración. De aquí que hablar de agua en el sentido genérico, no tiene ningún sentido en la mayoría de los casos, si no va acompañado el sustantivo del adjetivo que lo califique, de acuerdo con las sustancias que lleve disueltas o en suspensión, o con las propieda-

des que manifieste. Como ya hemos indicado, estas sustancias pueden provenir, o de las que existen en la naturaleza o de las que el hombre genera procedentes de su metabolismo social. Estas últimas, en el sentido más amplio dan lugar a una contaminación.

Pero además, el agua potable la solemos utilizar en la cocción de los alimentos, por lo que las sustancias químicas que permanecerán en éstos después de la cocción dependerá de la calidad del agua utilizada, ya que si disponemos de un agua dura, los alimentos se enriquecerán en minerales, empobreciéndose si el agua es blanda. Además, debemos tener en cuenta que los compuestos orgánicos presentes en los alimentos, pueden formar iones complejos con ciertos metales.

La mineralización del agua en general, y la presencia en la misma de algunos metales traza en particular, tiene una gran importancia para la salud bucodental de los consumidores, según se está viendo a la luz de las últimas investigaciones, las cuales correlacionan la presencia o ausencia de determinados elementos o compuestos y la salud bucodental.

Ahora bien, el agua que discurre por la superficie o el interior de la Tierra, adquiere una composición química distinta según su procedencia, con arreglo a las rocas que drenó. En relación con la zona que estudiamos, terrenos graníticos como expondremos más adelante, las aguas que drenan este roquedo tienen un contenido en sales muy bajo, con pH ácidos, siendo su concentración en cloruros y sulfatos muy baja, e incluso llegando a carecer de ellos. Lo mismo ocurre con los iones calcio y magnesio. Solamente existen en cantidades apreciables bicarbonatos y sílice. Debido a su bajo pH, estas aguas están en condiciones de ejercer acciones de corrosión y disolución muy notables.

Las sustancias presentes en el agua de bebida que consideramos, no son, ni los únicos elementos presentes en la misma ni los más importantes, pero sí se encuentran entre los más frecuentes o tienen un interés especial sobre la salud bucodental, como flúor, yodo, aluminio, estroncio, vanadio, molibdeno, selenio, etc. Existen otros compuestos que pueden aparecer en el agua y que tienen gran importancia por su elevada toxicidad, como son el metil mercurio y el cromo. También tiene interés la aparición en el agua de bebida de elementos co-

no el bario, plata, cianuros, hierro, etc., y compuestos químicos orgánicos, pesticidas y herbicidas, pero el estudio de estos constituiría otro trabajo.

No se ha estudiado, en esta investigación dirigida a presentarla como Tesis Doctoral, el peligro sobre la salud que tiene el agua de bebida por ser un posible transmisor de enfermedades infecciosas, ya que la gran importancia y extensión de este aspecto requiere un trabajo exclusivo.

El agua de bebida, no sólo nos cubre las necesidades hídricas, sino que también nos suministra diversas sustancias que lleva disueltas, alguna de las cuales son esenciales para el hombre que la consume. En relación con los elementos químicos, de los cien hallados en la corteza terrestre, se ha demostrado hasta hoy que solamente 22 son componentes esenciales de la materia viva.

Aunque es de todos conocido, insistamos en la definición de esencialidad de un elemento. En efecto, un elemento es considerado como esencial, cuando:

1) Su presencia es determinante en todos los tejidos sanos de una familia zoológica, por lo que las concentraciones en tejidos de especie a especie no deben variar en un amplio rango.

2) Los síntomas de deficiencia son notados por la disminución del mismo o su eliminación, desapareciendo dichos síntomas cuando el elemento esencial de que se trata vuelve a estar presente en el tejido en cuestión.

3) Los síntomas de deficiencia deben ser atribuidos a distintos defectos biológicos.

Es bien sabido que iones tales como sodio, potasio, magnesio, calcio, son esenciales para la vida biológica. Sin embargo, es menos conocido que al menos otros seis metales, principalmente metales de transición, son esenciales para el crecimiento humano óptimo, habiéndose confirmado por evidencias experimentales que el papel de los metales pesados en los sistemas vivos, sigue el modelo de disponibilidad natural y abundancia de los mismos en la naturaleza.

Los elementos esenciales podemos clasificarlos según su función en el organismo, en:

- elementos plásticos: entran a formar parte de la estructura de la célula y constituyen el 99 % .

primarios : H, O, C, N, S, P.

secundarios: Na, K, Mg, Ca, Cl, I, Fe.

- oligoelementos: tienen función catalítica. Aceleran las reacciones bioquímicas. Estos son: Mo, Mn, Co, Cu, Zn.

Existen también elementos beneficiosos que ejercen una acción biológica útil, pero muy limitada. Estos son: V, Cr, Sn, Ni, Se, F, Si.

En el agua de bebida pueden estar presentes alguno de estos elementos, y aunque sea la dieta la principal responsable de su aporte al organismo, no hay que dejar de considerar, como veremos a continuación, la cantidad de cada elemento ingerida en el agua, no sólo en su aspecto beneficioso, sino que también por sus posibles daños.

Los elementos o iones disueltos en las aguas naturales se suelen dividir en macro y microconstituyentes, según que su concentración en el agua sea mayor o menor de 1 mg/L aproximadamente.

Entre los primeros, o sea entre los macroconstituyentes, se encuentran como más importantes, entre los aniones: cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), bicarbonatos (HCO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}), nitratos (NO_3^-), y entre los cationes: sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}). Citamos aquí los nitratos y el potasio ya que, aunque no suelen encontrarse en muchos tipos de aguas, sin embargo en otras se presentan en cantidades notables que es preciso controlar.

Los microconstituyentes forman un grupo tan variado como complejo, entre los que se encuentran el flúor (F^-) y los metales traza, objeto de esta investigación.

En relación con el agua destinada a la bebida, la cantidad límite de sales disueltas que un hombre puede consumir depende de los diversos autores. Algunos consideran un límite de 750 mg/L y otros llegan hasta 1500 mg/L. Lo cierto es que, en gran parte, la cantidad tolerada depende de la costumbre.

Si pasamos a considerar la cantidad mínima de sales necesaria en la alimentación humana, los conceptos han variado en los últimos años a raíz de que en 1957 fué descubierta en el Japón y después confirmado en muchos

países, la relación negativa entre el contenido mineral del agua de bebida y la mortalidad por enfermedades cardiovasculares. En especial se sabe que actúa principalmente en la incidencia de la patología cardiovascular, la dureza del agua.

Por otra parte, se ha demostrado que la dureza de las aguas tiene un efecto tampón sobre los metales traza, disminuyendo su toxicidad. Las aguas blandas, con bajo pH, disuelven fácilmente altas concentraciones de cadmio, plomo, cobre, cinc, etc., los cuales pueden ser causa de algunas enfermedades.

La concentración de iones hidronio o hidroxonio presentes en un agua se expresa mediante el pH.

El origen del mismo en un agua puede ser natural o artificial. Como causa natural encontramos, en primer lugar el anhídrido carbónico disuelto procedente de la atmósfera, y más fundamentalmente, del que se encuentra en la zona de infiltración del suelo agrícola producido por la respiración de los organismos vivos, así como de la respiración y fotosíntesis de los organismos acuáticos.

En el caso de las aguas que estamos investigando, el pH depende del contenido de anhídrido carbónico en relación con la mineralización total de las mismas, y como éstas están muy poco mineralizadas, su pH es ácido o muy próximo al punto neutro.

El pH ejerce en las aguas naturales una acción muy importante sobre las reacciones que se realizan en su seno. Por ejemplo, aguas ácidas o neutras son corrosivas o agresivas para los metales, disolviendo los mismos. Esta acción es particularmente importante en las tuberías que llevan las aguas de abastecimiento, contribuyendo a disolver de la misma determinados metales que no se encontraban presentes en el punto de captación, con el considerable perjuicio, en la mayoría de los casos, para las personas que la consumen para la bebida.

La cantidad de sales disueltas en un agua se determina mediante la conductividad y el residuo seco.

Se denomina conductividad de un electrolito a la conductancia que presenta el volumen del mismo comprendido entre la unidad de superficie de dos electrodos separados por la unidad de longitud (generalmente son 1 cm² de superficie y 1 cm de distancia). Esta conductividad

dependerá de la concentración (número de iones existentes) y de la velocidad de desplazamiento.

Por otra parte, se denomina residuo seco a las sustancias que permanecen después de la evaporación de un volumen determinado de agua a 110° C. Está compuesto de los minerales disueltos que no se han descompuesto a esa temperatura, pudiendo contener cantidades variables de materia orgánica, según sea la procedencia del agua.

En principio existe una relación entre la conductividad del agua y los electrolitos disueltos, o sea, el residuo seco. Debido a esta relación, no hemos considerado en nuestra investigación la determinación del residuo seco, entre otras razones por la dificultad y poca exactitud que su determinación tiene en aguas tan poco mineralizadas como las que consideramos y a que la conductividad nos da información suficiente para conocer su mineralización.

El ión cloruro es uno de los iones que están siempre presentes en las aguas, dependiendo su concentración de los terrenos drenados. Los terrenos graníticos, que son los que predominan en la región que estudiamos, no presentan prácticamente cloruros. El grave inconveniente

que tienen los cloruros presentes en el agua de bebida es el sabor desagradable que dan a la misma. La eliminación normal por la orina es de doce a quince gramos diarios. Su efecto nocivo es nulo por lo que en el control de un agua se atenderá más a los cambios bruscos de contenido que a la cantidad de cloruros presentes. Sólo hay que tener en cuenta que un agua que contiene 400 mg/l de cloruro sódico no tiene gusto salino, manifestándose éste a partir de los 500 mg/l.

El ión sulfato es uno de los iones que contribuyen a la salinidad de las aguas, encontrándose en la mayoría de las aguas naturales. En general, todos los sulfatos presentes en las aguas naturales se encuentran en forma de sales alcalinas y/o alcalinotérreas. El ión sulfato se encuentra disuelto en las aguas debido a su estabilidad y resistencia a la reducción. Su presencia es incompatible con la de los metales pesados, debido a que los valores del producto de solubilidad de sus sales son muy bajos, contribuyendo muy eficazmente a disminuir su toxicidad.

La concentración del ión sulfato en las aguas de bebida ha sido motivo de atención debido a su acción catártica, habiéndose encontrado que las aguas que contienen

menos de 600 mg/l son buenas, mostrando efecto laxante las aguas que contienen más de 750 mg/l. Entre los factores que influyen en la posible acción de los sulfatos como laxante, se encuentran, aparte de la sensibilidad del individuo, la costumbre de los usuarios, existiendo la posibilidad de aclimatación, y sobre todo influye el catión que forma la sal.

En el agua pura, el anhídrido carbónico se disuelve, permaneciendo en disolución una parte en forma de gas y reaccionando la otra con el agua para dar ácido carbónico, el cual, como ácido débil que es, se disocia parcialmente formando los iones carbonato y bicarbonato. Cuando el agua tiene en disolución los cationes más frecuentes, Ca, Mg y Na, se pueden encontrar en un agua natural, además del anhídrido carbónico y el ácido carbónico, el bicarbonato y el carbonato de cada uno de estos tres iones.

El carbonato cálcico no es nocivo y en pequeñas cantidades facilita la digestión y hace el agua agradable al paladar. No ocurre lo mismo con los carbonatos alcalinos, cuya presencia presenta graves inconvenientes. Lo mismo ocurre con el anhídrido carbónico ya que la presencia de cantidades mínimas en el agua de bebida, es favo-

rable y da al agua un sabor agradable.

Todas las aguas poco mineralizadas son muy agresivas como consecuencia de la tendencia que tiene el anhídrido carbónico de pasar a formar sales con los cationes presentes en el agua.

Los compuestos de nitrógeno juegan un papel importante en la Química del Agua, ya que contribuyen al desarrollo de la vida animal y vegetal en su seno.

Los compuestos nitrogenados del agua provienen fundamentalmente de los compuestos orgánicos y vegetales, pero en esencia, el nitrógeno, que es un elemento relativamente poco abundante en la superficie del globo, proviene de la atmósfera, de donde lo están extrayendo continuamente los seres vivos para realizar sus metabolismos.

Estudio de los metales.

Al empezar una investigación sobre la acción de determinados metales en el organismo humano, hay que dejar bien sentado que la vida orgánica puede desarrollarse y permanecer, gracias a la participación de determinados iones metálicos. Investigaciones realizadas en los últimos años han revelado que la vida se debe tanto a las sustancias orgánicas como a las inorgánicas. Ahora bien, debido a la escasez de compuestos químicos inorgánicos en los sistemas vivos, y a la dificultad de conocer la función que los mismos realizan, se ha dado una impresión totalmente falsa de la química de la vida.

El hecho de que los iones metálicos tengan una significación biológica es contradictorio con el concepto clásico de que la Química Inorgánica estaba restringida a los sistemas químicos no vivos. Por el contrario, el mundo vivo se encontraba dentro del reino orgánico y bioquímico. Investigaciones modernas han conducido a un mayor conocimiento de la química de la vida, habiendo encontrado que ejercen una acción preponderante en el desarrollo de los seres vivos, tanto los compuestos inorgánicos y los iones metálicos como los compuestos orgánicos.

El conocimiento de la influencia de los compuestos o elementos inorgánicos sobre el desarrollo armónico de la vida, tuvo como base el descubrimiento de la acción del hierro en 1820 y después del flúor, en 1908, y de la importancia que estos elementos tenían en el desarrollo integral de la vida.

En efecto, en 1820 se descubrió la importancia que tiene el hierro en la función que la hemoglobina ejerce en el desarrollo de la vida. En relación con el flúor, un químico, F.S. McKay sugirió en 1908 que tanto los dientes moteados como la presencia de una resistencia a que en los mismos se desarrollase la caries, estaba relacionado con un factor que estaba presente en el agua de bebida. Este factor fué posteriormente identificado como el flúor.

En relación con otros elementos, se descubrió y ha sido probado en una primera etapa, que abarca desde 1820 a 1940, que son esenciales para la vida los elementos traza hierro (Fe), yodo (I), cobre (Cu), manganeso (Mn), cinc (Zn) y cobalto (Co). A partir de este último año, y como consecuencia del desarrollo de métodos y aparatos de análisis más perfectos y precisos con bajos límites de detección, se han encontrado y añadido a la lista los

elementos molibdeno (Mo), selenio (Se), cromo (Cr), estaño (Sn), vanadio (V), silicio (Si), níquel (Ni) y otros varios.

El término "metal" designa un elemento que es buen conductor de la electricidad y cuya resistencia eléctrica es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Además de estas características, los metales tienen otras propiedades físicas como son: alta conductividad térmica, alta densidad, maleabilidad y ductilidad.

El boro (B), silicio (Si), germanio (Ge), arsénico (As) y telurio (Te) tienen una baja conductividad eléctrica, la cual aumenta con el ascenso de la temperatura, por lo que se suelen denominar metaloides o semimetales.

El término elemento traza es bastante vago y es usado para designar, en la literatura corriente, a los elementos que se encuentran en pequeñas concentraciones en los sistemas biológicos naturales, pudiéndonos encontrar con sinónimos como metales traza, inorgánicos traza, metales pesados, microelementos y micronutrientes.

Parece ser que el término elemento traza surge como consecuencia de la imperfección de las técnicas analíticas, cuando se empezó a estudiar la presencia de los mismos en un medio (agua, tejidos, Tierra, etc) por lo que una parte del problema en la definición de elemento traza es el analítico. Hoy día, aunque sigue utilizándose el término, el umbral de detección se ha ampliado merced al descubrimiento y puesta a punto de nuevas técnicas, aunque las mismas no nos permiten todavía conocer determinados aspectos de los mismos, como por ejemplo si un determinado metal detectado estaba en el tejido o se ha agregado durante la manipulación como un contaminante, el grado de oxidación en que se encuentran muchos metales y la relación relativa de los mismos. De aquí se deduce que en el momento actual la ciencia no nos permite aún desentrañar muchos de los aspectos de los ciclos de los metales, necesarios para penetrar en el conocimiento de su importancia y acción en el desarrollo de la vida.

Se acepta, en general, que el término traza se refiere a un contenido relativo igual o inferior a 1 mg/L (1 parte por 10⁶). En general, la definición de elemento traza depende del campo de la ciencia de que se trate. En el campo de la biología se considera que un elemento se encuentra en cantidades traza cuando su concen-

tración es mínima en los tejidos, como por ejemplo el Si, aunque éste sea un macroconstituyente en la corteza terrestre.

A veces suele confundirse elemento traza con elemento esencial, lo cual es un error, ya que elemento esencial, como se ha indicado anteriormente, se define como aquel elemento que es necesario para el desarrollo normal de un organismo animal, pudiendo encontrarse como macroconstituyente o como elemento traza. Los macroelementos esenciales para la vida son conocidos hace tiempo (fósforo, nitrógeno, calcio, etc) y se encuentran como constituyentes de las proteínas, paredes de las células y tejidos estructurales, jugando un papel muy importante en las complejas reacciones bioquímicas.

En general, el papel de los microelementos es, en primer lugar, mas bien catalítico que contribuyendo a edificar bloques, realizando funciones esenciales para el desarrollo de la vida, crecimiento y reproducción, siendo las concentraciones de algunos elementos esenciales dependiente de determinados mecanismos específicos homeostáticos. Una particularidad importante es que la ingestión inadecuada de estos nutrientes puede dañar la salud a nivel fisiológico o celular. Algunos elementos,

en particular los metales pesados (Pb, Hg, As, Cd) tienden a acumularse en el cuerpo, produciendo efectos tóxicos.

Desde el punto de vista fisiológico, el sodio, con el potasio, el calcio y el magnesio, juegan un papel fundamental en la conducción eléctrica de los impulsos cardíacos y en la contractilidad de las células cardiacas.

En relación con el sodio, su ingestión por el hombre se hace principalmente por medio del cloruro sódico o sal común. En España, según el Instituto Nacional de Estadística (1969), el consumo directo de sal común es de 3.92 Kg por habitante y año, lo que corresponde a una media de 10.7 g. por habitante y día. No es aventurado señalar que el intervalo estará entre los 5 y 15 g. habitante/día, lo que representará de 2.000 a 6.000 mg de sodio por día aproximadamente.

Si tenemos en cuenta que las necesidades de un individuo adulto son de 1.5 a 2.0 g. de cloruro sódico por día, vemos que la ingestión excede, con mucho, las necesidades humanas. Su concentración en el cuerpo, que deben mantenerse entre límites muy estrechos, se realiza mediante determinados mecanismos fisiológicos coordinados,

conduciendo a graves desarreglos funcionales si alguno de estos mecanismos falla.

Tanto este potasio como el sodio, existen en concentraciones altas en fluidos biológicos y están ampliamente distribuidos en el cuerpo humano, y aparte de su implicación en los procesos metabólicos participan en la conducción del impulso nervioso hacia el cerebro. La correcta capacidad funcional sobre éste aspecto no es aún conocida.

En relación con la dureza de las aguas, ésta se debe a la existencia de determinados cationes en solución, cuya existencia sobre los jabones de sodio y de potasio produce un precipitado, al reaccionar el jabón soluble con dichos cationes para formar un jabón insoluble.

Son varios los cationes que presentan esta propiedad, aunque los que fundamentalmente se encuentran en el agua son el calcio y el magnesio.

Por otra parte, es de dominio general, y está demostrado ampliamente, la importancia nutricional del agua en el transporte de ciertos elementos esenciales. En efecto, hay evidencia de que determinados elementos tra-

za están relacionados con ciertos tipos de cáncer y con aspectos de la salud bucodental, la dureza del agua con ciertas enfermedades cardiovasculares, el calcio y el magnesio con la urolitiasis, etc. Por otra parte, se ha demostrado que la dureza de las aguas tiene un efecto tampón sobre los metales traza, disminuyendo su toxicidad. Igualmente la dureza disminuye el riesgo de enfermedad cardiovascular y de otras enfermedades, debido a ciertos elementos presentes en las aguas duras, mientras que las aguas blandas, con bajos pH, disuelven fácilmente altas concentraciones de metales (cadmio, plomo, cobre, cinc, etc.) los cuales pueden ser causa de enfermedades, como las bucodentales, objeto de esta investigación.

2.3.- Concepto de caries, remineralización y desmi-
neralización.

La caries dental es una enfermedad infecciosa que ataca la superficie dentaria (corona y raíz), de etiología multifactorial, donde los factores que la determinan deben actuar en forma conjunta a través del tiempo.

Dichos factores son, según la triada de Keyes:

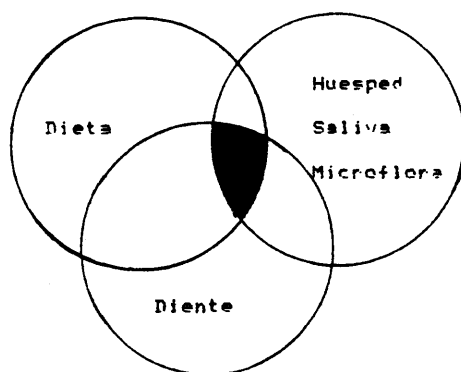


Figura 1

El comienzo de la lesión de la caries es la formación de la placa bacteriana odontopática. Sobre la superficie dentaria limpia, por un mecanismo de adsorción electrostática selectivo de aminoácidos salivares, se deposita la película adquirida, que es amicrobiana, de na-

turaliza glucoprotéico. Se produce luego, sobre la misma, la "adhesión bacteriana" por mecanismos físicos y químicos.

a. Físicos. Fuerzas de Van der Waal: por atracción molecular.

b. Químicos. En forma:

- iónica: Tiene que mediar un ión que pegue la bacteria.

- molecular: A través de polímeros extracelulares liberados por los microorganismos.

A continuación hay una sucesión bacteriana, se va complejizando la flora y se forma la placa bacteriana, que en un primer momento no es patológica (placa bacteriana compatible con salud), y que posteriormente cuando intervienen factores como el tiempo y el diente susceptible, se convierte en placa bacteriana cariogénica que es rica en sacarosa y estreptococo mutans.

Existen unas fases de crecimiento de la placa bacteriana:

de 0 a 8 horas: fase de iniciación

de 8 a 48 horas: fase de crecimiento rápido

de 48 horas en adelante: fase de remodelado. .

Cuando los estreptococos mutans se encuentran en escasa cantidad (un 1 %) dentro de la flora de la placa bacteriana, se denomina "flora indígena no dominante o secundaria". Ahora, cuando el estreptococo mutans pasa a conformar un 20 % se convierte en "flora dominante".

El complejo enzimático del germen está formado fundamentalmente por:

- a. Glucosiltransferasa
- b. Fructosiltransferasa
- c. Invertasa

a. La glucosiltransferasa actúa a nivel de la glucosa. Rompe los anillos de los dos monosacáridos liberando energía. Esta energía produce un fenómeno de "síntesis" que lleva a la unión de glucosa formando "polímeros extracelulares" que en este caso serán glucanos (mutanos y dextranos) que pueden ser solubles e insolubles. Estos últimos poseen menor poder de desprendimiento.

b. La fructosiltransferasa produce también polímeros extracelulares, que serán los fructanos (levanos e inulina) formadores de ácidos mucho más débiles.

c. La invertasa divide la sacarosa en fructosa y glucosa, pero no forma polímeros.

Estos polímeros extracelulares cumplen una función de "pegamento" tanto entre los microorganismos entre sí, como con los microorganismos con el diente.

Dinámica del desarrollo de la caries. El desarrollo de las lesiones clínicas de la caries es un complicado intercambio entre varios factores en el ámbito oral y los tejidos dentales duros. Como modelo aclaratorio simplificado de los principales cambios que tienen lugar en el ámbito de la superficie del esmalte, nos serviría el siguiente:

Inicialmente, el H^+ será captado por los tampones en la placa y en la saliva. Eventualmente cuando el pH cae, el medio líquido será vaciado de OH^- y PO_4^{3-} los cuales reaccionan con el H^+ para formar H_2O y HPO_4^{2-} . Por debajo del "pH crítico" de cerca de 5.5, la fase acuosa se vuelve insaturada con respecto al hidroxipatí-

to. Mas a menudo, sin embargo, permanece sobresaturada con respecto al fluorapatito. Esta condición química conduce a una disolución del hidroxapatito, preferentemente de la superficie del esmalte, y a una simultánea precipitación de fluorapatito.

El proceso de la caries se inicia por la fermentación bacteriana de los hidratos de carbono, que conduce a la formación de varios ácidos orgánicos y a la caída del pH. Una serie de sistemas tampón tienden a contrarrestar las alteraciones del pH: los sistemas tampón de la saliva (incluyendo los sistemas fosfato, carbonato y proteínas), el sistema tampón del material orgánico de la placa (con una capacidad tampón aproximadamente 10 veces la de la saliva) y, si está presente en la placa real, el sistema tampón de los cálculos (la capacidad de los cuales excede 100 veces la de la saliva).

La progresión de la caries desde los cambios ultraestructurales hasta la caries visible, debería por tanto ser considerada como un efecto acumulativo de una larga serie de disoluciones alternantes a un pH bajo y una reprecipitación parcial cuando el pH sube. Eventualmente, después de meses y años, dependiendo de las competencias cariogénicas de la placa, puede aparecer en el esmalte una lesión de mancha blanca, detectable clínicamente.

El carácter penetrante de las lesiones de la caries indica una difusión de los ácidos hacia dentro, y del calcio y fosfato hacia fuera. Se conoce que el esmalte intacto es permeable a pequeños iones y moléculas. Además, durante los estadios muy iniciales de la desmineralización de la caries, mucho antes de que se establezca la típica lesión de mancha blanca, el esmalte mas externo muestra distintos signos de disolución a nivel ultraestructural. Esta disolución superficial abre numerosas vías entre los prismas y entre los cristales, a través de los cuales, el ácido puede difundir al interior del esmalte, reguladas por un gradiente de concentración. Dado que el ácido difunde en el interior del esmalte, la migración de los iones está restringida, presumiblemente, por una reacción simultánea con los minerales del esmalte.

En el proceso de caries existen dos mecanismos: 1) desmineralización y 2) remineralización.

Cuando $1 > 2$ ----> Caries

$1 = 2$ ----> Equilibrio

$1 < 2$ ----> Resistencia a caries.

La desmineralización está regulada por:

- Elevada frecuencia en la ingesta de sacarosa.
- Placa madura, espesa, vieja.

La remineralización, que la podríamos definir, en el campo estomatológico, como el hecho de disminuir, parar o invertir la actividad de una lesión cariódgena, a través de disminuir el ataque cariódgeno, aumentar la resistencia de la superficie del diente, o la combinación de ambos procesos. Estos cambios están relacionados con la redeposición de mineral en los microespacios creados en los tejidos dentales por la disolución mineral propiciada por la actividad cariódgena. Esta remineralización se encuentra regulada por:

- Los minerales de la saliva.
- Presencia de fluoruros en ella.
- Escasos factores cariogénicos.

2.4.- Elementos traza y salud bucodental.

Desde que se descubrió el papel que ejercen el hierro y el iodo como elementos esenciales para el desenvolvimiento óptimo de la vida, se ha incrementado extraordinariamente el estudio de la influencia de los elementos traza en el desarrollo de las distintas enfermedades. Si entre 1820 y 1940 sólo se probó que los elementos traza Fe, I, Cu, Mn, Zn y Co eran esenciales para la vida, entre 1940 y 1974 se han añadido a la lista los elementos Mo, Se, Cr, Sn, V, F, Si, Ni principalmente. Este incremento en el conocimiento ha sido posible como consecuencia del desarrollo de técnicas analíticas instrumentales muy sofisticadas, que han permitido la detección de bajas o muy bajas concentraciones de elementos traza, lo que ha permitido llegar a un conocimiento mayor sobre el papel potencial que estos elementos traza ejercen sobre la salud humana.

Por otra parte, se ha descubierto también que unos pocos elementos, los metales pesados en particular, (Pb, Hg, As, Cd, etc) tienden a acumularse en el cuerpo, produciendo efectos tóxicos.

Estos hechos hacen que sean cada vez más interesantes las investigaciones que se refieren a estos elementos traza y su papel en el desarrollo integral de los seres vivos.

De entre todos los factores que influyen en la salud humana, el desarrollo de las enfermedades bucodentales tienen una importancia fundamental.

Sin embargo, la investigación en las ciencias odontológicas no ha considerado, hasta hace relativamente poco tiempo, otro factor de influencia que el flúor. La investigación se hizo exclusivamente en relación con la acción del elemento flúor, con el olvido del posible influjo de otros elementos traza. Para probar esto basta citar que en una revisión realizada por Hunn en 1978, encontró que en los 30 años anteriores a su investigación, habían sido publicados cerca de 30.000 trabajos en los que únicamente se consideraba el flúor.

En el momento actual, se conoce que, además de que el elemento flúor es incorporado al apatito del esmalte de los dientes influyendo en sus características cristalográficas, químicas y biológicas, otros elementos también ejercen una acción benéfica sobre la salud bucoden-

taria, lo que justifica el aumento experimentado en los últimos años de las investigaciones sobre la acción de otros elementos, además del flúor, en la caries dental.

En 1948 Arnold y col.⁴⁵ hacían hincapié de los efectos que sobre la caries dental ejercían otros factores distintos del flúor. A partir de aquí, otros muchos investigadores han observado que la frecuencia de la caries en distintas comunidades era sustancialmente diferente a pesar de que los niveles de flúor eran semejantes. Baste citar como ejemplo lo que se observó en Clarksville (Tennessee) con 0.2 ppm de flúor en el agua de bebida, la media de caries detectadas, ausencia y empaste de dientes (CAOD), en niños de 12 a 14 años fué de 4.58, mientras que en Key West (Florida), con 0.1 ppm de flúor en el agua de bebida, la media del índice CAOD para niños de la misma edad, fué de 10.70 (Arnold, 1948)⁴⁵. El autor no encontró ninguna diferencia cultural o racial que pudiera explicar la diferencia en el CAOD entre las dos poblaciones estudiadas, cuando la diferencia en la concentración de flúor era sólo de 0.1 ppm, sugiriéndose que eran otros elementos los posibles factores que actuaban en estos casos.

Se ha sugerido la presencia de varios elementos tra

za en el agua de bebida que actúan como cariostáticos y cariogénicos, habiéndose demostrado que los CAOD están estrechamente relacionados con distintos niveles de boro y estroncio además de flúor. Dufor y Becker (1962)¹⁰⁰ indican que altos niveles de bario, litio, molibdeno, estroncio y vanadio en las aguas de suministro de los Estados Unidos de América están correlacionados con baja frecuencia de caries. Recíprocamente, los mismos autores encontraron una correlación positiva entre niveles de cobre y plomo y alta frecuencia de caries.

Adkins y Losee (1970)⁴ hicieron un estudio de correlaciones estadísticas de caries y elementos traza, usando datos de frecuencia de caries y los análisis del agua de suministro, observaron que el cobre y el plomo estaban correlacionados positivamente con la caries dental.

El apatito biológico, en el esmalte y en la dentina, difiere del hidroxapatito puro por la inclusión de muy pequeñas cantidades de materiales proteínicos y elementos traza. Mientras que la fracción orgánica muestra el residuo de odontogénesis, los elementos traza reflejan la composición de los tejidos ambientales durante el periodo de formación de los dientes. Estos ambientes difieren en la composición en elementos traza en el agua

ingerida y en los alimentos, los cuales a su vez dependen de factores geográficos, dietéticos y culturales, los cuales se ha encontrado que están estrechamente asociados con la frecuencia de la caries.

Como es lógico, la composición del esmalte dental en elementos traza, puede dar luz sobre la influencia de los mismos, estando claro que la composición de los dientes en elementos traza puede estar asociado con la susceptibilidad a la caries.

Estos análisis han sido abordados en múltiples ocasiones, variando los resultados encontrados, en relación con la forma con que se toman las muestras y con la técnica utilizada para el análisis. Desde que en 1937 Drea,⁴¹ con los métodos de análisis de aquellos años, intentó identificar estos elementos traza hasta la actualidad, en que se encuentran al alcance del investigador las técnicas de análisis más sofisticadas, se ha avanzado mucho en este campo, siendo posible detectar concentraciones menores de 0.01 $\mu\text{g/g}$.

Varias enfermedades (cáncer, bocio endémico) entre las que se encuentra la caries dental, están influenciadas frecuentemente por variaciones geográficas. Sin em-

bargo, en alguna de estas áreas, las variables dieta y flúor no parecen explicar satisfactoriamente la inusual alta o baja prevalencia de caries.

Por otra parte, la ingestión de los elementos traza por el hombre se realiza vía suelo-agua-plantas-animal-hombre, cadena alimentaria. De aquí que sea importante, en una investigación de este tipo, conocer las fuentes de estos elementos.

Es muy difícil separar la influencia que en el aporte de elementos traza tienen el suelo, el agua y los alimentos, ya que todos ellos están interrelacionados.

En relación con el suelo, ya en 1925, Sir Charles Hercus¹³⁵ sugirió la asociación caries-suelos en un estudio que realizó en Nueva Zelanda en una investigación sobre bocio endémico.

En general, son los suelos ácidos los que están asociados con alta incidencia en caries. Igualmente, las capas superiores del suelo, pobres en minerales, se ha citado estar relacionadas con alta incidencia en caries.

La mineralización del agua, como ya hemos indicado, depende de las sales presentes en el roquedo que lava, por lo que, en general, las aguas subterráneas tendrán una mineralización mayor que las aguas superficiales que lavan un roquedo semejante.

En relación con la mineralización, Hewat y Eascorr (1953)¹⁸ en Nueva Zelanda, encontraron mientras estudiaban la distribución geográfica de la caries dental, que había una disminución significativa en la caries de los niños que bebían agua con dureza moderada comparado con aguas con menos de 50 ppm de dureza en calcio.

En general, debe pensarse que aguas ácidas con muy poca mineralización están en condiciones de disolver en mayor cantidad sales y elementos traza que aguas que tienen una mineralización media o alta. De aquí que, de una manera general podemos afirmar que las aguas poco mineralizadas están en condiciones de disolver mas elementos traza que las mineralizadas.

Además, si se tiene en cuenta que una de las sales más corrientes que llevan en disolución las aguas mineralizadas son los iones sulfato, y que éste ión forma sales con los metales con muy poca solubilidad y por tanto

son eliminados de la solución, se comprende que serán las aguas poco mineralizadas las que están en mejores condiciones de aportar elementos traza.

En relación con los alimentos, estos presentarán diferencias considerables en sus contenidos de elementos traza según sean los tipos particulares de plantas, ya que hay algunas que tienen una mayor afinidad que otras para determinados metales habiendo, por otra parte, una interrelación entre las plantas y los suelos en donde crecen, ya que el aporte de elementos traza a la planta se hace por intermedio del suelo, abonos, e incluso agua de riego.

Por otra parte, cuando estos vegetales son cocinados en agua, algunos elementos como el F, Li, Mo y Sr son tomados por los vegetales, mientras que otros Al, Ba, B, Cu, Mn, Ni y Rb son perdidos por los vegetales y pasan al agua (Losee y Adkins, 1969)¹⁰². Lo anteriormente dicho indica que la composición de los vegetales puede reflejar la presencia de elementos traza en el suelo y en el agua, y que los elementos traza contenidos pueden ser aumentados por cocción.

A continuación vamos a reseñar los metales traza

- 54 -

más importantes a la luz de los conocimientos científicos actuales, dividiéndolos en dos grandes grupos, según su influencia, positiva o negativa, en la salud o enfermedad bucodental.

2.4.1.- MOLIBDENO

2.4.1.1.- GENERALIDADES.

El molibdeno (Mo), número atómico 42, es un metal duro de color blanco plateado. Originalmente los minerales que lo contienen se confunden con los del plomo, por lo que su nombre se deriva de molibdos, nombre griego con que se designa al plomo. Su naturaleza esencial para la vida de las plantas y animales hace que sea un elemento biológico importante. Aparece en todas las fuentes del ambiente, siendo poco abundante en la corteza terrestre (1.5 ppm).

El mineral es ampliamente usado en la industria. De gran interés es el uso como fertilizantes de fosfatos conteniendo Mo, los cuales tienen un efecto sobre la producción agrícola, y el elemento es ampliamente incorporado en la cadena alimentaria.

2.4.1.2.- METABOLISMO Y BIOQUIMICA DEL MOLIBDENO.

La principal fuente para el hombre son los alimentos, sobre todo los vegetales, carne y cereales, y en menor medida el agua de bebida.

Su metabolismo está influenciado por otros metales, sobre todo hierro y cobre.

En el organismo se acumula primariamente en hígado, riñón, piel y tejidos duros. En la sangre está unido específicamente a una α_2 macroglobulina en la membrana eritrocítica. Se elimina por orina, bilis y heces.

La importancia bioquímica es debida a que cataliza la oxidación de las bases de purina y xantina y la reducción de nitrógeno molecular y nitratos por estar presente en el grupo prostético de las flavoproteínas (xantina-oxidasa y aldehído-oxidasa).

En agricultura y ganadería, el Mo ha sido usado desde hace muchos años. Un estado tóxico del ganado, "teart" ha sido conocido desde 1930, así como un estado de deficiencia inducida por ingestión excesiva de cobre (Underwood, 1977)²⁴, dado el antagonismo que éste ejerce con el Mo. Además, la interacción molibdeno-cobre es gobernada por la presencia de azufre. Por el contrario, los herbívoros que pastan en regiones ricas en Mo pueden presentar síntomas de deficiencia de cobre.

Largo tiempo de exposición puede producir molibdeno

sis en ganado. Trabajadores expuestos al Mo muestran elevado ácido úrico en sangre con síntomas clínicos similares a la gota. Síntomas similares aparecen en sujetos que viven sobre suelos que tiene altas concentraciones de Mo y bajas en cobre.

2.4.1.3.- FUENTES DE ALIMENTO Y SUS NECESIDADES.

En individuos que consumen distintas legumbres como alimento, las concentraciones de Mo pueden alcanzar niveles tóxicos en zonas donde el suelo en que se cultivan tiene alto contenido en Mo. En la Tabla I se presenta una serie de alimentos con su contenido en Mo.

La necesidad diaria de Mo es para los lactantes de hasta 6 meses de 0.03 a 0.06 mg, de 6 meses a un año, de 0.04 a 0.08 mg., de 1 a 6 años, 0.05 a 0.15 mg., de 7 a 10 años, de 0.10 a 0.3 mg. y mayores de 11 años y adultos, de 0.15 a 0.5 mg. por día.

Las diversas legislaciones no citan nada acerca de sus concentraciones.

TABLA I

Concentración de Mo en alimentos consumidos en E. U.

<u>Grupo de alimentos</u>	<u>Alimento</u>	<u>Mo $\mu\text{g/g}$</u>
Organos de carne	Carne de hígado	1.97
Carne	Carne de buey	0.00
Cereales	Salvado	2.75
Leche	Entera	0.20
Vegetales	Zanahoria	0.008
	Espinaca	0.26
	Guisantes	3.50
	Tomate	0.00

- Según Schroeder y col, 1970.³⁴⁴

2.4.1.4.- MOLIBDENO EN TEJIDOS HUMANOS.

En los tejidos humanos, el Mo se ha encontrado principalmente en hígado, riñón, grasa y leche, aunque las concentraciones en la mayor parte de los tejidos son bajas, según se presenta en la Tabla II.

TABLA II

CONCENTRACION DE MOLIBDENO EN TEJIDOS HUMANOS. ($\mu\text{g/g}$)

<u>Tejido</u>	<u>Media + DE</u>	<u>Tejido</u>	<u>Media + DE</u>
Cerebro	No detectado	Riñón	0.37+0.01
Músculo	No detectado	Hígado	1.10+0.05
Pulmón	0.016+0.003	Hueso	No detectado
Ileon	0.020+0.006	Esmalte	7.20+1.35
Corazón	0.017+0.003		

 - Según Schroeder y col. 1970¹⁴⁴; Losee y col. 1974¹⁰⁵

Nusbaum y col. (1965)¹⁵⁴ estudian la concentración de Mo en la bóveda del cráneo y costillas obtenidas por autopsia de 175 cadáveres en Los Angeles, encontrando que la concentración de Mo en la bóveda del cráneo era de 102 $\mu\text{g/g}$ de cenizas y de 104 $\mu\text{g/g}$ de cenizas en las costillas.

2.4.1.5.- MOLIBDENO Y CARIES DENTAL.

El papel del Mo sobre el diente humano y su influencia sobre la caries dental, ha sido motivo de una atención especial. A pesar de numerosos estudios epidemiológicos para intentar sacar conclusiones entre la rela-

ción Mo-caríes, los datos sobre el Mo contenidos en el esmalte han limitado algunos estudios. Ver Tabla III.

La concentración de Mo en el esmalte, como puede apreciarse, es pequeña, con valores que varían entre 1.0 ppm y 5.5 ppm. Donde han sido halladas diferencias significativas de Mo en el contenido del esmalte, se sugiere que esto es simplemente un índice de las diferencias ambientales.

El contenido de Mo encontrado en placa dental es de 6 ppm según Hardwick y Martin (1967)¹⁴⁴, de 0.8 ppm según Swift (1967)¹⁴⁷ y 2 ppm según Puttnam (1966)¹¹², donde se observa la gran diferencia de los resultados obtenidos por los distintos autores.

El contenido de Mo en saliva es menor de 2.4 ppm según Dreizen y Levi (1970)⁹³ y de 0.3 ppm según Cutress (1972)⁷² haciendo este último la aclaración de que los mismos valores los ha encontrado en fumadores y en no fumadores.

2.4.1.6.- ESTUDIOS EN EL HOMBRE.

Han sido muchos los estudios epidemiológicos reali-

TABLA III

Concentración de Molibdeno en esmalte de diente permanente humano según diferentes autores.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA</u>	<u>± DS</u>	<u>RANGO</u>
Loose y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espect. emisión	1.1	0.3	0.6-22
Loose y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	5.5	0.7	0.7-39
Curzon y col. (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espect. masas	1.0	0.1	
Curzon y Crocker (1978)	334	10-20	E. Unidos/N. Zel.	Espect. masas	2.37		0-32.0

Concentración de Molibdeno en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Cutress (1972)	Superficie	18	9-13	Nueva Zelanda	3

zados en el hombre que indican una relación negativa entre el Mo y la caries dental.

Adler y Straub (1953)³ fueron los primeros en sugerir que otros elementos traza distintos del flúor podían estar asociados con la baja prevalencia de caries. Observaron comunidades en Hungría donde la incidencia de caries era más baja de la que cabría esperar considerando que el rango de la concentración del flúor en el agua iba de 0.13 a 0.84 ppm. Nagy y Polyik (1955)⁴⁴ informaron que los suministros de agua de estas comunidades contienen 0.1 ppm de Mo y sugirieron que éste constituyente era el causante de la baja incidencia de caries.

Un posible efecto de la reducción de la caries achacable al Mo se describió en Nueva Zelanda (Ludwig y col, 1960)²⁰ durante una investigación en los años 1954 - 1955 en la que demostró una diferencia entre la incidencia de caries en niños que residían en dos aldeas adyacentes, Napier y Hastings, encontrando niveles significativamente más bajos en Napier. Se iniciaron investigaciones para comprobar y explicar estas diferencias, realizando análisis en suelos, agua, plantas, esmalte humano y orina. Los vegetales que crecían en los suelos de Napier contenían altas concentraciones de Mo, aluminio y tita-

nio y más pequeñas de manganeso, cobre, bario y estroncio en comparación con las cosechas de Hastings. No se encontraron diferencias reales en el contenido de Mo en los dientes de los niños de las dos aldeas, pero el análisis de muestras de orina de 24 horas sí indicaron diferencias en la ingesta del elemento. Otras investigaciones realizadas sobre el origen de los elementos traza y su posible influencia sobre la caries en Napier, muestran que la ciudad estaba situada en un área de tierra que antes de 1931 había sido fondo de mar. Un terremoto en aquel año levantó el fondo del mar, creando un área de suelo de sedimento de suelo alcalino y alta concentración en minerales.

El análisis de los suelos no mostró diferencias significativas, excepto un pH alto (alcalino) en Napier (Healy y col, 1961)¹⁴⁷, pero el análisis espectroscópico de las cenizas de los vegetales crecidos en Napier muestran altas concentraciones de varios elementos traza, incluyendo Mo. Era ya conocido que un suelo alcalino favorece la absorción de Mo por las plantas, dato que probablemente explica los altos niveles en los vegetales que crecen en las tierras de Napier.

Un estudio de Cutress (1980) en niños de Napier y

Hastings revelan que después de 26 años de fluoración (1 ppm) en Hastings, la prevalencia de caries en niños de 13 años fué similar a la de Napier, con niveles de flúor más bajos (menos de 0.3 ppm).

Ludwing y col (1964)^{10f} analizaron los dientes de niños en las dos ciudades, siendo los de Napier los que tenían niveles más altos de Mo. Muestras de orina de 24 horas procedentes de los niños de Napier y Hastings contenían 3.5 y 2.7 μ g de Mo/g respectivamente (Healy 1966)^{14g} clara evidencia de una alta ingestión de Mo en Napier.

Esta asociación entre Mo y caries fué seguida por Anderson (1965, 1969)^{10,14}, informando sobre la incidencia de caries entre niños de escuela en Somerset (Inglaterra), la cual ha llegado a ser el punto de referencia para la investigación de molibdenosis en el ganado, conocido como "teart" que aparece a causa de un alto contenido en Mo tanto en suelos como en hierba. El origen fundamental del suelo era pizarra negra rica en Mo del Lias. En un estudio piloto eran examinados 270 niños en el distrito que aparecía molibdenosis comparándolos con otros 163 niños del Sur de Inglaterra. En todos los exámenes Anderson encuentra una incidencia de caries en el área "teart". Se analizó la concentración de Mo en el agua de

bebida en el área "teart" (0.003 ppm) en contraste con el área control (0.0018 ppm), pero el manganeso era también más alto (0.09 ppm) comparado con el control. Las muestras de orina de 24 horas de niños en las áreas "teart" y control muestran un más alto contenido de Mo en los primeros, estimando que existe una ingesta diaria aproximada de Mo entre 38 y 76 μ g, en contraste con 23 y 46 μ g en las áreas de control. En el mismo área, con alto contenido en Mo y bajo índice CAOD se encontró que un alto porcentaje de niños tiene manchas naranja sobre los dientes y otro porcentaje manchas pardas. James (1965)¹⁶⁵ y Sutcliffe (1963)¹⁶⁶ habían citado que estas manchas ("oscuras" o "pardas") eran más comunes en niños con bajos valores de CAOD, independientemente de la concentración de Mo. La naturaleza de la relación entre las manchas, caries y Mo ingerido no es conocida.

Seleccionando áreas de pasto con molibdenosis del valle de San Joaquín en los E.U. como un área de estudio, Curzon y col (1971)¹⁶⁷ no encontraron diferencias en la prevalencia de caries en niños que vivían en estos lugares con suelos altos en Mo y niños de un área control, donde no se había encontrado molibdenosis.

En Papua (Nueva Guinea), ciertas ciudades fueron

agrupadas según su prevalencia en caries. Durante 1968-1969 los exámenes dentales fueron realizados bajo los auspicios de los United States Public Health Service sobre la hipótesis de que las variaciones en la incidencia de caries estuvieran relacionadas con las concentraciones de los elementos traza mayoritarios en suelos, alimentos (sagú) y agua (Barnes, 1969)²⁰. Un hallazgo importante fué que los suelos de la ciudad con baja incidencia de caries, en general, eran más alcalinos que los de alta incidencia en caries y contenían concentraciones mucho más elevadas de bario y estroncio. Un suelo con alto pH está asociado con alta ingesta de Mo. El análisis del sagú no muestra una diferencia notable en la concentración de Mo, y sólo la mitad de los valores hallados tienen la relación esperada con el pH, ya que los niveles encontrados eran muy bajos (de 0.03 a 0.54 ppm). Barnes establece que esto era "debido a la relativa abundancia de metales alcalinos y alcalinotérreos en el suelo, por lo que el nivel de detección para el Mo era inadecuado".

En un estudio posterior Schamschula y col (1978)²⁰⁶ fueron correlacionando los elementos traza del suelo, no sólo con la incidencia de caries, sino también con la composición del esmalte, placa y saliva y la influencia que esta composición tiene sobre la caries. El Mo

del suelo no tenía una relación clara con la incidencia de caries, puesto que para grupos con incidencia elevada la concentración media de Mo era de 1.5 y 2.0 ppm mientras que para grupos con baja incidencia los valores eran de 1.7 y 1.0 ppm.

Desde que se conoció que el flúor que lleva el agua de bebida tiene un poderoso efecto anticaries, se ha asumido por algunos investigadores que el agua sea una importante fuente de otros elementos traza (comparado con los alimentos, sin embargo, el agua es una fuente despreciable de la mayor parte de los elementos traza). Losee y Adkins (1976)²⁰⁴ estudian el efecto de la cocción de los vegetales en agua con alto contenido en flúor, estroncio y Mo del NO de Ohio y encuentran que las hortalizas toman el estroncio, Mo, flúor y litio, pero que otros elementos traza han desaparecido de los vegetales, así este agua presentaba antes de la cocción 95 µg/L de Mo y después de la cocción 55 µg/L (Losee y Adkins, 1969)²⁰². El agua puede, por esto, ser un factor importante que proporciona ciertos elementos traza que son concentrados por los vegetales.

Un ensayo clínico de aplicación tópica de molibdato sódico en caries de dientes primarios de 31 niños fué

realizado por Bertrand (1973)²⁸. La solución contenía 1 % de Mo ionizado (pH 7.53) y era aplicado varias veces durante unos meses sobre una esponja situada en los dientes con lesiones incipientes y el polo negativo de un aparato de electrolisis se colocó sobre la esponja durante 3 minutos y a 5 mA. El diente no tratado en el lado opuesto de la boca con lesiones similares servía de control. Después de la extracción era estudiado el diente radiográficamente y el Mo era determinado por espectrofotometría. Se encontraba una reducción de la caries en el diente tratado, incluyendo alguna reducción en el tamaño de las lesiones comparadas con el diente control. El Mo era asimilado por las proteínas de la dentina y odontoblastos, pero no por el esmalte ni cemento.

2.4.1.7.- CRIES EXPERIMENTAL EN ANIMALES.

Muchos experimentos realizados para estudiar las caries en animales en relación con el Mo, no muestran conclusiones claras. Esto puede ser debido parcialmente a la complejidad de la química del Mo, sus muchas sales y la necesidad de purificar muchas de estas sales, aunque en la mayor parte se ha informado de una reducción de las caries.

Ludwing y col (1964)¹⁰⁹ alimentaron a ratas con una dieta cariogénica suplementada con cenizas de judías verdes crecidas o en suelos de Napier o de Hastings, las cenizas de los vegetales de Napier producían una alta reducción de caries en animales de experimentación. Estos efectos eran además observados cuando las cenizas de Hasting fueron enriquecidas con Mo a una concentración equivalente a las cenizas de Napier.

El papel del Mo como protector de la caries ha sido revisado por Jenkins (1967, 1970)¹⁴⁴⁻¹⁴⁸. Experiencias en animales a los que se les administraba molibdato en la dieta o en el agua confirmaron que el Mo posee propiedades anticaries. Pero en algunos de estos experimentos, cuando eran usadas dosis elevadas, era dudosa su influencia en la caries dental.

2.4.1.8.- MECANISMO DE ACCION.

Aunque un efecto del Mo sobre la caries en el hombre o en los animales de experimentación no puede ser establecido, las indicaciones son suficientemente firmes para justificar el posible modo de actuación. Las tres acciones más obvias serán: un efecto sobre la solubilidad del esmalte, sobre el metabolismo de las bacterias

de la placa o sobre la morfología de los dientes.

1. Efectos sobre la solubilidad del esmalte. Por incorporación de Mo en el esmalte durante el desarrollo del diente o por ingestión post eruptiva, puede ser afectada las características fisicoquímicas del esmalte. Experimentos in vitro indican que el molibdato reduce la solubilidad del conjunto del diente.

La inyección de Mo^{99} en ratas de 8 días de vida muestra que el Mo ha sido absorbido temporalmente por los huesos, dentina y esmalte durante el estado final de mineralización. Un día después de la inyección los huesos han perdido la mayor parte del Mo pero la concentración en el esmalte aumenta; después de 4 días solo el esmalte y la dentina contienen Mo. Los tejidos blandos captan bajas concentraciones inmediatamente después de la inyección pero 4 días después han desaparecido, excepto en la zona cortical del riñón. El esmalte, rápidamente mineralizado, tiene la más alta afinidad para el Mo de todos los tejidos del organismo y es retenido más firmemente.

2. Efectos sobre la producción ácida bacteriana. Ex

perimentos in vitro indican que el paramolibdato, pero no el molibdato, inhiben los iones ácidos producidos por las bacterias salivares (Davies y col, 1987)⁴⁵.

3. Efectos sobre la morfología de los dientes. Una inusual alta entrada de Mo durante la formación de los dientes influye sobre la morfología de los mismos (Davies y col, 1987)⁴⁵ y puede aumentar por esto el efecto anticaries.

2.4.1.9.-INTERACCION ENTRE EL MOLIBDENO Y EL FLUOR.

Ninguna de las funciones enzimáticas conocidas del Mo tienen relación con la caries, pero trabajos experimentales han sugerido que el Mo puede aumentar la absorción de flúor en el estómago (Crane 1960)⁴² y que existe una mayor retención de flúor en tejidos blandos y duros cuando se ha asociado 50 ppm de Mo (Stookey y col. 1960)⁴² y no con paramolibdato (Buttner 1961)⁴⁴. Sin embargo datos de experimentación animal fueron contradictorios y no clasificadores de la interacción flúor - Mo.

Novikoull y col (1980)²⁵⁷ hicieron un estudio para determinar la acción inhibitoria sobre el progreso de la caries dental de dos elementos traza: flúor y Mo combina

dos con clorohexidina, habiendo encontrado un incremento en la eficiencia del tratamiento del fñdor.

De cualquier manera los resultados obtenidos muestran que la combinación de los elementos traza elegidos no han conducido a un incremento sustancial en la acción carioestática.

Toheva (1982)^{15p} llevó a cabo un estudio comparativo sobre el efecto profiláctico de microelementos Mo y manganeso dentro de concentraciones biológicamente admisibles, y fluoruro con una concentraciónn óptima que eran adicionados al agua de bebida de 128 ratas albinas agrupadas en 6 grupos.

Idéntica reducción de caries fué encontrada en todos los grupos experimentados, con la adición de Mo en concentración de 0.2 y 0.5 mg/L, con la adición de manganeso 5 y 9 mg/L y con fluoruro 1 mg/L. Con la adición de fluoruro la profundidad relativa de la caries demostró ser menor a la comparada a aquellos grupos en que se adicionaba Mo y manganeso.

2.4.2.-VANADIO

2.4.2.1.- GENERALIDADES.

El vanadio cuyo símbolo es V es un metal grisáceo. En la corteza terrestre se encuentra en concentraciones de 110 ppm. Se encuentra muy difundido en la naturaleza. En la hulla del Perú se encuentran cantidades notables, llegando sus cenizas a tener un 48 % de protóxido de vanadio (V_2O_5). También existe en las moléculas porfiricas de los petroleos.

Hasta que Schwarz y Milne en 1971¹⁴ muestran que el elemento es necesario para el crecimiento de la rata, el V no era considerado como un elemento traza esencial para la vida.

Ejerce un papel bioquímico muy importante, tanto en los vegetales como en los animales, realizando en estos últimos una acción importante en la calcificación ósea, siendo por otra parte un inhibidor de la biosíntesis del colesterol.

No se encuentran sino trazas del mismo en aguas naturales, si no es como consecuencia de una polución. Las

legislaciones no citan nada acerca de sus concentraciones.

2.4.2.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO

Sólo entre el 0.1 % y el 1 % de la dosis de V es absorbida por el tracto intestinal en el hombre, de la cual el 60 % es excretado en orina en las 24 horas siguientes. El contenido en el cuerpo de V es de 25 mg y se requieren diariamente 0.003 mg.

Según Masironi (1979)¹²⁹ el ingreso diario de V es de 2.0 mg de los cuales sólo el 0.6 % (0.012 mg) se ingiere a partir del agua de bebida.

La concentración más alta de V que es retenida en el cuerpo humano ocurre en hígado, riñón, huesos y dientes.

La cantidad de V en los alimentos varía, pero los peces parecen contener concentraciones más altas que el resto de los alimentos (Tabla IV). De cualquier forma estos datos han sido calificados como inexactos por otros autores, debido probablemente a la insuficiente sensibilidad de las técnicas analíticas usadas.

TABLA IV

Concentración de Vanadio en tejidos animales y vegetales según Soremark (1967)¹³⁵.

Higado de ternera	0.51	Lechuga	0.58
Cerdo	<10 ⁻⁴	Manzana	0.86.10 ⁻²
Sardinas	0.24.10 ⁻²	Patatas	0.64.10 ⁻²
Leche fresca	0.24.10 ⁻²	Zanahorias	<10 ⁻⁴
Leche desnatada	0.50.10 ⁻²	Guisantes	<10 ⁻⁴

* Las concentraciones de V vienen dadas en ppm

Parece que existe una relación entre su presencia en forma de trazas en las aguas de bebida y las afecciones cardiovasculares, en el sentido de que las mismas son menos frecuentes en el caso de que esté presente este elemento.

2.4.2.3.- CRIES EN EL HOMBRE.

Tank y Storvick (1960)¹³⁷ analizaron a niños de enseñanza media en Wyoming, la cual tiene una extensiva área selenífera y amplios depósitos de V. El V era de interés porque el ión vanadato puede reemplazar los fosfatos en

el apatito. Caries dental en dientes permanentes fué significativamente más alta en áreas seleníferas que en áreas no seleníferas, y un incremento en el contenido de V en el agua de bebida fué acompañado de una disminución en la incidencia de caries.

Otro estudio que relaciona el V con la caries dental en el hombre fué realizado por Sandor y Denes (1972) en niños de 6 a 14 años de ciudades de Hungría. Baja prevalencia de caries fué encontrada donde las concentraciones de V eran altas, pero donde no se refería la concentración de flúor en el agua. Estos bajos niveles de caries se ha citado que está relacionado también con un aumento en los niveles de calcio y magnesio, así como la dureza total del agua. Niveles altos de V en suelo han sido asociados con baja prevalencia en caries en un estudio en Sur América (Rothman y col, 1972)¹⁴.

Sólo en un estudio se ha relacionado la prevalencia de caries con la concentración de V en el esmalte, no encontrando ninguna diferencia en la concentración de V entre los dadores de dientes con un CAOD de 0 comparado con un CAOD de 10 (Curzon y col. 1978)¹⁴.

2.4.2.4.- CRIES EN ANIMALES

Cuando el V es administrado en agua de bebida y/o alimentos a ratas y hamsters mantenidos con dieta cariogénica, han sido citados resultados opuestos.

Rygh (1949)⁴²² muestra que la adición de V junto con estroncio, a la dieta de ratas provoca la mineralización de huesos y dientes. Un factor de protección del V en hamster en relación a la caries dental ha sido señalado por Geyer (1953)⁴²⁵, Winiker (1957), y fueron encontrados en ratas resultados similares por Kruger (1958)⁴²⁵, Pappalardo (1959)⁴²³ (1960), y Tempestini (1960)³⁵³. En contradicción con otros estudios sobre efectos del V sobre la caries en animales, no se ha encontrado ningún efecto, o ha existido un aumento en la prevalencia de caries.

2.4.2.5.- MECANISMO DE ACCION.

Incorporación en el esmalte humano.

Han sido publicados varios estudios en relación con la concentración de V en el esmalte humano. Han sido varios autores los que no han encontrado V por debajo de los límites de detección de los métodos analíticos usa-

dos, ya que tiene la concentración más baja del grupo de metales de transición. Las concentraciones medias son del orden de 0.02 a 0.06 ppm con un rango que va de 0 a 0.2 (ver Tabla V).

La incorporación del V en el esmalte no parece estar directamente relacionada con la caries dental (Curzon y col. 1974)⁶⁶. Sin embargo, el primitivo trabajo de Manley y Bibby (1949)¹²⁶ muestran que el V_2O_5 era activo al reducir la solubilidad ácida del esmalte.

Efectos sobre las bacterias orales.

Existen dos estudios que relacionan al V con las bacterias bucales.

Gallagher y Cutress (1977)²⁵¹ encuentran que el V inhibe la producción ácida del estreptococo mutans y actinomicetes viscosus.

Posteriormente Beighton y McDougall (1981)²⁶ estudian los efectos del V a concentraciones encontradas en agua de bebida sobre la placa bacteriana en ratas. Encuentran que el V estimula marcadamente el crecimiento de actinomicetes viscosus.

TABLA V

Concentración de Vanadio en esmalte de diente permanente humano según diferentes autores.

AUTOR	n	EDAD	ORIGEN	MET. ANALISIS	MEDIA	\pm DS	RANGO
Losee y col. (1974a)	56	<20	Est. Unidos	Espect. masas	0.03		0.01-0.14
Losee y col. (1974c)	93	<20	Est. Unidos	Espect. emisión	<0.06		<0.06
Curson y col (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espect. masas	0.02		
Curson y Crocker (1978)	239	10-20	E.Unidos/N.Zel.	Espect. masas	0.02		0-0.2

2.4.3.- COBRE

2.4.3.1.- GENERALIDADES.

El cobre, símbolo Cu y peso atómico 63.6 se encuentra en la corteza terrestre en una proporción de 50 ppm. Sus compuestos más importantes son cuprita, calcopirita y malaquita.

El Cu se utiliza ampliamente en usos industriales y sus sales se usan como fungicidas, algicidas, insecticidas y en pinturas anticorrosión.

2.4.3.2.- METABOLISMO Y BIOQUIMICA.

El cobre es un nutriente esencial para los animales y es indispensable para actividades tan diversas como la síntesis del grupo hem, metabolismo del tejido conjuntivo, desarrollo óseo y función nerviosa. El Cu es un componente de los sistemas enzimático mitocondrial (p.e. citocromo oxidasa), citoplásmico (p.e. tirosinasa) y nuclear. Los animales con deficiencia de Cu presentan una menor actividad de tales cuproenzimas.

El contenido en Cu de una dieta ordinaria es mayor de 2 mg día. El Cu ingerido es absorbido en el intestino delgado proximal por un mecanismo definido de modo incompleto. El Cu fijado a la albúmina es transportado al hígado, la médula ósea y otros lugares. Es fácilmente disociable, liberándose Cu libre, el cual es eliminado por la orina; sin embargo, la vía principal de excreción es por la bilis. El Cu es eliminado de la sangre por captación hepática, excretado parcialmente por la bilis (35 a 205 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$) y devuelto parcialmente a la sangre con ceruloplasmina (ferroxidasa), que es sintetizada en el hígado. Esta proteína cataliza la oxidación de ión ferroso a férrico y se ha postulado que controla la proporción de hierro captado por la transferrina, es decir, la disponibilidad del hierro por los reticulocitos para la síntesis del grupo hem.

Varios elementos traza, como el cinc y el cadmio, reducen la absorción de Cu en el intestino y subsecuentemente disminuyen los niveles de Cu en plasma. También el molibdeno puede disminuir los niveles de Cu por interferir con la absorción.

La ingestión dietética diaria de Cu, estimada segura y suficiente, es para los lactantes de 0.5 a 1 mg pa-

ra los niños de 1.0 a 2.0 mg y para adolescentes y adultos 2.0 a 5.0 mg/día.

2.4.3.3.- EFECTOS DEL COBRE EN EL CUERPO HUMANO.

La concentración promedio de Cu en el ser humano adulto es de 1.5 a 2.4 $\mu\text{g/g}$ de tejido libre de grasa; este elemento se concentra en el hígado, corazón, cerebro, riñones y pelo; la concentración hepática es de 18 a 45 $\mu\text{g/g}$ de peso seco del órgano. El balance de este elemento se mantiene con una ingestión promedio de 2 a 3 mg al día, lo cual se logra fácilmente comiendo carne, de preferencia hígado y riñón, mariscos, pasas, cereales de grano entero, leguminosas secas y nueces.

La deficiencia experimental de este elemento se manifiesta por anemia grave, anomalías en la pigmentación del pelo y la piel, alteración en el tejido elástico de los grandes vasos que provoca rotura arterial, trastornos en el desarrollo del tejido óseo y nervioso, deterioro de la respuesta inmunitaria humoral y concentraciones plasmáticas disminuidas de Cu y de la proteína sérica del Cu, la ceruloplasmina.

La deficiencia de Cu es extremadamente rara en el

hombre. No hay pruebas de que sea necesario agregar Cu a una dieta normal para profilaxis o tratamiento. Hasta en los estados clínicos con hipocupremia (esprúe, enfermedad celíaca, síndrome nefrótico, etc) los efectos de la deficiencia de Cu no son generalmente demostrables. No obstante, se ha descrito anemia debida a deficiencia de Cu en individuos sometidos a cirugía por "by-pass", en los que reciben nutrición parenteral, en lactantes desnutridos, y en lactantes que reciben dietas deficientes en Cu. Aunque un trastorno hereditario que afecta al transporte de Cu en el hombre, "enfermedad de Menkes del pelo rizado", se asocia a menor actividad de varias enzimas dependientes del Cu, ésta enfermedad no presenta anomalías hematológicas.

El envenenamiento agudo debido a ingestión de Cu metálico se manifiesta con náuseas, vómitos, hematemesis y melena, y puede acompañarse de necrosis hepática centrolobulillar. La rápida absorción cutánea del sulfato de cobre, como el empleado en el tratamiento de las quemaduras o en algunos equipos de diálisis, ha causado anemia hemolítica aguda. La acumulación exagerada de Cu se observa en la enfermedad de Wilson, en la cirrosis biliar primaria y en la obstrucción crónica extrahepática de los conductos biliares.

La Reglamentación Técnico Sanitaria (R.D. 1423/72)²⁷⁾ para calidad de aguas de consumo humano, introduce al Cu en el apartado de componentes no deseables, dando un valor como orientadores de calidad de 100 µg/L y como nivel tolerable 1500 µg/L. La Instrucción del Consejo de las Comunidades Europeas (80/778/C.E.E.)⁵⁴⁾ en lo que se refiere a la calidad de las aguas del consumo humano señala como nivel patrón 100 µg/L a la salida de las instalaciones de bombeo y/o de preparación y sus anejos y de 3000 µg/L después de 12 horas de estancamiento en la tubería y en el punto de suministro al consumidor.

2.4.3.4.- CRIES EN EL HOMBRE.

El papel del Cu sobre la caries en el hombre está poco claro, aunque han sido varios los autores que han dedicado su esfuerzo al tema. Este elemento tiene una gran dificultad a ser estudiado aisladamente, ya que a la vez ejercen su influencia otros elementos como el cinc, plomo, cadmio o hierro, los cuales frecuentemente se encuentran en el agua o alimentos junto con el Cu.

En un análisis estadístico relacionando caries y elementos traza en aguas de bebida de suministro, Adkins y Losee (1970)⁴⁾ encuentran una asociación negativa para

el bario, boro, litio, molibdeno y estroncio y una correlación con alta caries para el cobre y manganeso.

Un estudio similar es realizado por Ludwig y col. (1970)²⁴⁴ donde encuentran que alta ingestión de Cu en el hombre puede aumentar las caries.

Un estudio de Curzon y Bibby (1970)⁴⁴ demuestran alta prevalencia de caries en dientes permanentes en erupción en relación con altas concentraciones de metales pesados en suelos (plomo, cinc y cobre). Otros autores también señalan lo mismo.

En contraste con lo anterior, Rothman y col. (1972)³⁰⁴ muestran que concentraciones de Cu en el suelo fueron significativamente más altas en la ciudad de baja caries de Heliconia (Colombia). En un estudio similar de Glass y col. (1973)⁴²⁷ muestran una relación semejante con el Cu en los suministros de agua. Sin embargo, muchos otros elementos como el magnesio, calcio, cromo, níquel y estroncio fueron también relacionados negativamente con la caries. Apareció nuevamente la dificultad de separar individualmente los efectos de los diferentes elementos traza.

Muchos estudios han analizado las concentraciones de elementos traza en el esmalte dental, pero han sido pocos los que han intentado relacionar esto con la presencia o ausencia de caries. Presencia de manchas blancas y pardas precariosas tienen un alto contenido, aunque variable, de cinc y cobre, siendo más alto en dientes jóvenes que viejos (Little y Steadman, 1966).⁴⁹

Curzon y Losee⁵² en 1978 encuentran una asociación positiva significativa entre el Cu en los dientes y la prevalencia de caries. Por el contrario, Schneider (1986)⁵³ analiza 6 poblaciones de americanos prehistóricos de Ohio estableciendo relación entre la composición del esmalte, cuantificando 13 elementos, y la incidencia de caries. Las poblaciones incluyen grupos que practican caza-pesca y horticultura. Los autores encuentran datos significativos de que elementos como el cinc, cobre y hierro, cuando están presentes en el esmalte dental, tienen efecto cariostático y que otros (especialmente níquel) tienen efecto cariogénico.

2.4.3.5.- CRIES EN ANIMALES.

Son varios los estudios realizados en animales con resultados contradictorios, y como son diferentes los

métodos utilizados, es difícil la interpretación de los resultados. Mc Clure (1948)²³⁹ utiliza 500-ppm de CuSO_4 en alimentos de ratas, no encontrando efecto ninguno. Shaw (1950)¹²⁰ utilizó una solución al 0.2 % de Cu en agua de bebida para ratas, no hallando efectos. Kruger (1958)¹²⁴ utilizó 20, 40 y 60 $\mu\text{g}/\text{día}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en inyección a ratas sin ningún resultado.

Por el contrario, Hein y Shafer (1951)¹⁴² utilizaron soluciones de Cu en agua de bebida para hamster, encontrando una reducción de las caries. Hein (1953)¹⁴⁷ utilizó 10, 25 y 50 ppm de CuSO_4 en agua de bebida para hamster, encontrando una reducción en la iniciación de las caries. Kruger (1958)¹²⁴ utilizó 0.005 y 0.02 mg/día de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en inyección a ratas, encontrando una significativa reducción de las caries.

Gianpiccolo y col. (1968)¹²⁶ utilizaron 0.05 % de CuSO_4 en agua de bebida para ratas, encontrando una disminución de las caries, pero apareciendo efectos tóxicos.

Afseth y col (1984)⁷ utilizaron ratas a las que se les administró una dieta cariogénica junto con fluoruro sódico (0.13 y 0.38 mmol) en agua de bebida ad libitum y

CuSO₄ (1.0 y 5.0 mmol respectivamente) aplicado tópicamente 2 veces al día. Las ratas eran clasificadas en grupos para analizar los efectos del tratamiento combinado con Cu y flúor. Esta combinación mostró un efecto inhibitorio de caries más significativo que el tratamiento sólo con flúor o con Cu, aunque cada uno de estos elementos por separado también disminuían las caries.

En otro estudio Afseth y col (1984)⁷ estudian el efecto del sulfato de cobre aplicado tópicamente y en el agua de bebida de ratas sobre la caries dental. Dos aplicaciones tópicas de 0.2 ml de 5.0 mmol de ión cúprico como sulfato de cobre ad libitum o 1.0 mmol de la misma sal en el agua de bebida redujo significativamente las caries en la superficie de los dientes en un 57 % y 74 % respectivamente.

2.4.3.6.- MECANISMO DE ACCION.

Cobre en el esmalte. Ha sido estudiado por diferentes autores la concentración de Cu en el esmalte (ver Tabla VI). Los valores medios indican una concentración alrededor de 7 ppm con variaciones moderadas según el método analítico utilizado. Además, debido a uso frecuente del Cu en cañerías y utensilios, puede esperarse una in-

TABLA VI

Concentración de Cobre en esmalte de diente permanente humano según diferentes autores.

AUTOR	nº	EDAD	ORIGEN	MET. ANALISIS	MEDIA \pm DS	RANGO
Sörenark y Samsahl (1961)	15	14-16	Suecia	Activ. neutrones	0.26	0.11
Nixon y Smith (1962)	100	6-65	Escocia	Activ. neutrones	9.5	7.8
Losee y col (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	6.8	4.0
Losee y col (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espect. emisión	12.2	2-126
Derise y Ritchey (1974)	173	> 10	Est. Unidos	Absorc. atómica	10.1	1.9
Curson y Losee (1977a)	35	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	1.64	0.44
Curson y Losee (1977a)	26	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	0.51	0.06
Lakomaa y Rytömaa (1977)	25	< 14	Finlandia	Absorc. atómica	1.38	
Attramadal y Jonsen (1978)	26	Ancian.	Noruega	Voltametría	< 5 a 115	
Oehne y Lund (1978)	8	< 20	Noruega	Voltametría	1.3	16.8
Curson y Crocker (1978)	336	10-20	E. Unidos/N. Zel.	Espect. masas	1.5	0-30.0
Curson y col (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espect. masas	0.17	0.02

TABLA VI (Cont.)

Concentración de Cobre en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Cutress (1972)	Superficial	18	9-13	Nueva Zelanda	17

Concentración de Cobre en dentina de diente permanente humano según diferentes autores.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Steadman y col (1959)	12/23	--	Est. Unidos	6
Steadman y col (1959)	12/23	--	Est. Unidos	53
Sörenark y Samsahl (1962a)	15	14-16	Suecia	0.2
Derise y Ritchey (1974)	175	10-90	Est. Unidos	7
Lakomaa (1977)	104	---	Finlandia	1

Concentración de Cobre en dentina de diente primario humano

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>METODO</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Lakomaa y Rytömaa (1977)	25	Act. neutrones	Finlandia	1.6

fluencia significativa oral y sistémica en los niveles de Cu.

La mayor parte de los estudios varían en el contenido de Cu de 0.2 ppm a 10 ppm. Especímenes de esmalte individual citan entre 0 y 208 ppm. De las muestras analizadas el 60 % tenía concentraciones de Cu de 0 y 10 ppm. Sólo el 10 % de las muestras tenían concentraciones que excedían 20 ppm.

En un análisis del contenido de Cu en el exterior e interior del esmalte, se encontraron pequeñas diferencias. Según Nixon y Smith (1962)²⁵⁴ el exterior del esmalte muestra 9.5 ppm y el interior 11.3 ppm de Cu. Brudevold y Steadman (1955)²¹ encuentran datos semejantes. Las concentraciones dadas del exterior e interior del diente no erupcionado eran de 7 y 5 ppm, y en dientes de sujetos de 50 años, 20 y 12 ppm respectivamente.

El esmalte capta el Cu muy fácilmente, una concentración tan elevada como 1860 ppm ha sido encontrada en unos dientes donde la lesión cariosa fué tratada con cemento de Cu (Renzis y col. 1969).

En resumen, la concentración de Cu en el esmalte es relativamente baja, pero muestra amplia variación. Esto

es debido a las diferencias en la ingestión de Cu a través de los alimentos y del agua de bebida, las cuales están influenciadas por la localización geográfica. Además, como se ha citado anteriormente, zonas con aguas blandas como las de nuestro estudio, pueden tener mayor cantidad de Cu y por tanto una concentración de Cu más alta en el esmalte, debido a que tienden a lixiviar el Cu de las tuberías de abastecimiento.

Efectos sobre la placa y bacterias orales.

La concentración de Cu sobre placa dental encontrada por distintos autores, se muestra en la Tabla VII.

La placa microbiológica dental es un prerrequisito para la formación de la caries y enfermedad periodontal. Esto fué mostrado in vitro por Hancke en 1940, que aclarados de boca con soluciones acuosas de mercurio, plata, cobre, níquel y sales de cinc tenían un efecto inhibitorio sobre la producción de ácidos por las bacterias orales. Operman y col. (1980)²⁷⁴ demostraron esto in vivo y mediante una combinación de técnicas in vivo e in vitro, indicaron que la oxidación de grupos thioles de las enzimas bacterianas es el mecanismo que está detrás de este efecto.

TABLA VII

Concentración de Cobre en Placa dental.

Hardwick y Martín, (1967)	25 ppm
Swift, (1967)	80 ppm
Puttnam, (1966)	35 ppm

TABLA VIII

Concentración de Cobre en saliva.

<u>AUTOR</u>	<u>TIPO SALIVA</u>	<u>nº</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION µg/100. ml</u>
Dreizen y col. (1952)	Mixta	48	Est. Unidos	10 - 48
Dreizen y Levy (1970)	Mixta	30	Est. Unidos	1-9
Cutress (1972)	Parótida	31	Nueva Zelanda	No Fumador 18 ppm
				Fumador 48 ppm
Schamachula y col, 1978	Mixta	283	Nueva Guinea	No detectan

Afseth y col. (1986)⁶, muestran que la concentración mínima de cobre o cinc en solución de glucosa, capaz de reducir la producción de ácidos en la placa, era de 0.25 mmol de Cu y 5.0 mmol de Zn. Después de aclarado de boca durante 1 minuto, con 10 ml de la solución, el pH de la placa era medido in situ. Existía una respuesta en el pH con concentraciones subefectivas de Cu y Zn. Repetido el aclarado cada 45 minutos, existía una marcada acumulación de Cu y Zn en la placa, lo que sugiere que una retención oral alta y duradera es un aspecto necesario y efectivo inhibitorio de placa.

Afseth y col (1984)⁷ mostraron que el número de Streptococo mutans era significativamente menor en el grupo que recibía 1.0 mmol de CuSO₄ en el agua de bebida relacionándolo con el grupo que recibía el fluoruro sódico. Esto podría explicar, en parte, el efecto carioestático del Cu. Si este efecto antibacteriano es selectivo para el Streptococo mutans, queda aún por determinar.

2.4.3.7.- COBRE EN RELACION A LA SALIVA, SABORES Y ENFERMEDAD PERIODONTAL.

En saliva humana, el Cu se encuentra en bajas concentraciones, con alguna diferencia según el tipo de sa-

liva tomada y el método de análisis. (Tabla VIII)

También han sido citadas en la literatura científica, otras relaciones del Cu con los tejidos orales. Aplicaciones de ión cúprico en la superficie de la lengua en ratas inhibe el sabor dulce.

En los huesos, las lesiones esqueléticas orofaciales han sido observadas con deficiencia de Cu en cerdos. Fueron notados cambios en el hueso alveolar, con descenso de la osteogenesis y aumento de la actividad osteoclástica. El resultado de esto fue un aumento en la resorción del hueso (Furstman y Rothman, 1972).⁴¹²

2.4.4.- ESTRONCIO

2.4.4.1.- GENERALIDADES.

El estroncio, cuyo símbolo es Sr, es un elemento alcalinotérreo de número atómico 38. Fue descubierto al final del Siglo XVIII por dos escoceses, Cruikshank y Crawford y se aisló por vez primera en 1808 por sir Humphrey Davy.

La distribución electrónica de los elementos alcalinotérreos, y por tanto del Sr, determina la divalencia de sus compuestos. Naturalmente presenta isótopos estables, y alguno de ellos radiactivo, siendo el más importante el estroncio 90. Este isótopo ha sido muy estudiado por su larga vida media y asociación con precipitados nucleares.

En la naturaleza el Sr aparece en diversos compuestos, como estroncianita, celestita, brewsterita, femonita y cloruros de estroncio, fluoruro de estroncio y óxido de estroncio. El Sr elemental se obtiene de las minas de celestita (SrSO_4), y aunque tiene un uso limitado, su importancia radica en su utilización en el proceso de la

remolacha azucarera, manufactura de fuegos artificiales, cerámica, plásticos, medicina y fundición del hierro.

Los elementos alcalinotérreos tienen un importante papel en la calcificación de huesos y tejidos y es por esto por lo que se ha considerado al Sr como un posible elemento que entra a formar parte de la estructura del apatito del esmalte humano y su incorporación durante el desarrollo podría implicar resistencia o susceptibilidad a la caries.

2.4.4.2.- FUENTES DE ENTRADA EN EL HOMBRE:

ALIMENTOS Y AGUA.

Schroeder y col. (1972)¹⁴² opinan que la entrada de elementos traza en el organismo procede principalmente de los alimentos. Sin embargo, en algunas áreas el agua de bebida puede contribuir en cantidad apreciable a la ingestión de determinados elementos traza. En el caso del Sr, su entrada en el organismo depende parcialmente del agua ingerida, y la composición de ésta depende de la composición del suelo, lo cual influye también en el contenido de elementos traza en alimentos como los vegetales.

De esta forma, los alimentos de origen vegetal son más ricos en Sr que los alimentos de origen animal (excepto los huesos, que pueden contener cantidades apreciables de Sr). Es importante señalar también que el Sr es uno de los elementos traza que se absorbe desde el agua durante la cocción de los vegetales.

A consecuencia de las grandes variaciones en el contenido de Sr en las aguas públicas y en los alimentos y las diferencias en las dietas alimenticias y preparación de los alimentos, la entrada de Sr en el hombre varía enormemente de unas áreas geográficas a otras. Schroeder y col (1972)¹² estimaron una entrada de Sr diaria por los alimentos de 2.0 mg (de 1 a 3 mg de Sr día). En cambio, en áreas de Wisconsin con niveles de Sr en el agua de 39 ppm, citan una entrada potencial de Sr, sólo desde el agua de 39 mg/día, muy superior a la considerada por Schroeder. Las distintas legislaciones no citan nada acerca de sus concentraciones.

2.4.4.3.- METABOLISMO

El Sr tiene una gran relación con el calcio, de tal forma que su absorción y siguiente disposición en huesos y dientes viene determinada por la concentración y dispo

nibilidad del calcio. Primeramente se absorbe a través del tracto alimentario, y puede también pasar la placenta y glándulas mamarias. La absorción aumenta en ayunas y disminuye en presencia de altos niveles de calcio y en personas de edad avanzada.

La selección biológica que sucede en contra del Sr comparada con el calcio, es importante en los tejidos calcificados en donde la relación Sr:Ca en huesos y otros tejidos calcificados en animales es mas baja que la misma relación en la dieta. También se da una selección del Sr frente al calcio en la eliminación, dándose un mas alto nivel de excreción urinaria en el Sr que en el calcio.

Después de la absorción, el Sr se deposita en tejidos calcificados donde puede entrar en el apatito sustituyendo al calcio. Pequeñas cantidades de Sr pueden sustituir al calcio en el apatito sin destrucción importante, pero grandes cantidades pueden inhibir la calcificación y experimentalmente se ha inducido la "raquitis de Sr" en animales. Análisis de tejidos del cuerpo humano muestran las mas altas concentraciones de Sr en tejidos calcificados (Tabla IX).



Tabla IX
Concentraciones de estroncio en tejidos humanos

<u>Tejido</u>	<u>Media \pm D.E.</u>	<u>Tejido</u>	<u>Media \pm D.E.</u>
Cerebro	3.2 \pm 0.23	Corazón	3.5 \pm 0.24
Músculo	9.8 \pm 0.52	Riñón	6.5 \pm 0.35
Pulmón	9.8 \pm 0.52	Hígado	2.1 \pm 0.19
Estómago	13 \pm 0.93	Costilla	120 \pm 5.10
Esmalte	183 \pm 15.44	Dentina	94 \pm 11.47

Las concentraciones en ppm

Datos de Schroeder y col. (1972)¹¹²; Curzon y Losee (1977)¹²⁰ y Retief y col. (1978)¹²⁹

El comportamiento descrito del Sr en su interacción con el calcio ha atraído considerable atención a causa del peligro de la incorporación a tejidos calcificados del Sr 90. La presencia de isótopos naturales de Sr diluye eficazmente la variedad radiactiva y reduce la cantidad de Sr 90 ingerida por el organismo.

Aunque el Sr no ha sido considerado como elemento esencial y su deficiencia no produce enfermedad en el hombre, actualmente algunos autores lo introducen dentro de la lista de elementos traza esenciales (Schwartz,

1972). Rygh (1949)¹⁰² lo describió como un elemento necesario en la calcificación y crecimiento de ratas; posteriormente McCarling y Janes (1981)²³³ lo han utilizado en el tratamiento de osteoporosis postmenopausica. Puede ser, por tanto, que el Sr tenga un papel esencial en la calcificación en el hombre (Skoryna, 1981).

2.4.4.4.- CRIES EN EL HOMBRE.

Lodrop (1953)¹⁰⁰ describió en un trabajo una baja prevalencia de caries en niños de escuela de Bonn (Alemania), cuando los comparó con los niños de Oslo (Noruega) que él atribuyó a los altos niveles de Sr y vanadio en el agua de bebida. En un trabajo posterior de Anderson (1969)¹⁴, sin embargo, no encuentra una reducción en el número de caries en niños ingleses que viven en un área con alto contenido de Sr. En este estudio inglés, la composición de los productos alimenticios y el agua de bebida no fué considerada adecuadamente, y la ingestión de Sr en la dieta de los sujetos examinados era probablemente baja. En el mismo año Barnes¹⁰ realiza un estudio de elementos traza en suelo, alimentos y agua, y su relación con la caries dental en Nueva Guinea, indicando una relación inversa entre el Sr y la caries dental.

La identificación de un área en Wisconsin donde había depósitos geológicos de celestita (SrSO_4) y estroncianita (SrCO_3) se utilizó para posteriores estudios epidemiológicos. Se analizaron las aguas subterráneas que suministraban al área de estudio, encontrando cantidades elevadas de Sr de 39 ppm (Nichols y col, 1957)³⁴. Se eligieron 7 ciudades para el estudio, todas con cantidades comparables de flúor en agua de bebida (1.0 a 1.2 ppm) pero con concentraciones variadas de Sr (de 0.02 a 34.5 ppm). Se realizaron exámenes dentales en niños de escuela de 12 a 14 años residentes de toda la vida en cada una de las 7 ciudades. La prevalencia de caries en cada ciudad relacionándola con la concentración de Sr en el agua sugiere una relación curvilínea (Curzon y col. 1978)⁶⁹.

Urbic y col.³⁵ en 1980 determinan la concentración de aluminio y Sr en suelo, agua de bebida y esmalte dental en un área (Zemunik, Yugoslavia) con baja prevalencia de caries (CAOD menor de 2). Muestras similares fueron recogidas y analizadas en una ciudad próxima (Novigrad) de la misma región, donde la prevalencia de caries era normal. Se encontró una correlación positiva entre baja prevalencia de caries y alta concentración de Sr en suelo, agua de bebida y esmalte. Los niveles de Sr en el agua

de bebida se correlacionaron con las concentraciones en el esmalte.

En otro trabajo de Athanassouli y col.¹⁷ 1983, investigan los posibles efectos carioestáticos del Sr. Estudian 582 niños del noroeste de Grecia, entre 11 y 14 años. El CAOD era de 5.26 en zonas con altos niveles de Sr (de 2.9 a 7 ppm) comparando con el CAOD de 6.95 en áreas de bajo Sr (0.2 a 1.3 ppm). En ambos distritos la concentración de flúor era baja (menor de 0.06 ppm).

2.4.4.5.- CRIES EN ANIMALES.

Los primeros trabajos que relacionan al Sr con enfermedad dental son de Rygh (1949)³⁰² que estudió los efectos que producían determinados elementos traza sobre las ratas. Rygh describe que una reducción del Sr en la dieta de las ratas produce pobre calcificación y aumento de la caries dental.

Posteriormente han sido varios los autores que se han dedicado a su estudio, con resultados contradictorios, debido presumiblemente a los métodos usados.

Así, Shaw y Griffiths (1961)¹²¹ usan SrCO_3 en dosis entre 0.1 y 2 % en el alimento de ratas, encontrando una mínima reducción en las caries. Grippaudo y col. (1970)¹³³ usan 50 ppm de SrSO_4 encontrando un aumento de la caries. Ambas sales son muy insolubles y aunque los autores usan dosis muy elevadas, la cantidad de Sr absorbido debe ser muy baja.

Johansen y Hein (1953)¹⁶⁹ usan 50 ppm de SrCl_2 en hamsters, no encontrando ningún cambio en las caries. En este estudio, el Sr no fué usado hasta los 35 días de vida, mucho después de los molares en la boca. Posteriormente Hunt y Navia (1972,¹⁷⁹ 1975)¹⁵⁷ alimentan con SrCl_2 por intubación esofágica antes de la erupción de los dientes, encontrando que el Sr aumenta la caries. Se dosificó a 500 μg / 10 g tejido seco, una concentración 10 veces más elevada que las concentraciones más altas encontradas en agua de bebida. Gedalia y col.¹²⁹ 1975, encuentran reducciones significativas en la prevalencia de caries en hamsters al usar 25 y 75 ppm de Sr preeruptivamente. Meyerowitz y col. (1976,²³⁹ 1979)²⁴⁰ encuentran disminución en la prevalencia de caries en ratas al dar SrCl_2 antes y después de la erupción de los dientes.

2.4.4.6.- MECANISMO DE ACCION

Han sido muchos los autores que se han dedicado al estudio del Sr en el esmalte humano, apareciendo en todas las muestras analizadas con un rango que va desde 14 a 1200 ppm, pero pocos trabajos intentan relacionarlo con la caries dental.

Curzon y Losee (1977)¹⁰ estudian 147 muestras de esmalte de dientes de un área geográfica de los Estados Unidos con diferente prevalencia de caries, encontrando mayor concentración de Sr en aquellas con baja caries y viceversa.

Previamente Steadman y col (1958)¹¹ mostraron que el esmalte de dientes de personas de Texas tienen una concentración significativamente más alta de Sr que muestras comparables de Nueva Inglaterra, y en series de exámenes epidemiológicos revisados por Dunning (1953)¹⁰⁴ han mostrado en estas áreas baja y alta prevalencia de caries respectivamente.

Ludwig y Bibby (1969)¹¹⁶ eligen dos áreas para la recogida de dientes, un área de alta caries con una CAOD 6.92 y una de baja caries, con una CAOD de 4.92. Los re-

sultados muestran una más alta concentración de Sr significativa en el esmalte del área de caries más baja comparada con el área de caries más alta, y también más alto el Sr en el esmalte de individuos de baja caries dentro de cada área.

Un estudio llevado a cabo en Africa del Sur por Retief y col (1978)⁷⁷ muestran concentraciones significativamente más altas de Sr en el conjunto de las muestras de esmalte derivadas de sujetos negros, con baja caries, que de sujetos blancos, con alta caries. Este estudio, no solamente ayuda a aportar más evidencia de la asociación del Sr en el esmalte con baja prevalencia en caries, sino que presenta una asociación interesante, junto con los últimos estudios, de Curzon y Losee (1977)⁷⁸. La concentración de Sr en esmalte de donadores de alta y baja caries era de 103.0 y 177.7 ppm de Sr respectivamente en el estudio de Africa del Sur. En el estudio de los Estados Unidos era de 104.6 y 183.0 ppm de Sr. La similitud de estos hallazgos es interesante, aún pensando que fueron usadas las diferencias raciales y culturales de las poblaciones, así como las diferentes técnicas de muestreo y métodos de análisis.

En un área de Yugoslavia, un estudio más reciente de Urbic y Stupar (1980)³⁶⁵ muestran nuevamente una relación entre Sr en suelo, agua de bebida y esmalte dental asociado a baja prevalencia en caries.

El análisis del conjunto de los dientes puede indicarnos la ingesta de Sr durante un periodo limitado: el del desarrollo del diente. La concentración de Sr en la capa externa del esmalte puede ser más importante, puesto que la caries se inicia en la superficie del esmalte.

La concentración de Sr en la superficie del esmalte se muestra en la Tabla X. El rango varía ampliamente, pero puede reflejar solamente la disparidad de las poblaciones estudiadas.

En un trabajo de Athanassouli (1983)¹⁷ afirma que la concentración de Sr en el agua de bebida está relacionada directamente con la concentración de Sr en la superficie del esmalte.

Efectos sobre la disolución del esmalte

El Sr por su proximidad al calcio en sus propiedades físicas y químicas, puede teóricamente reemplazar al

TABLA X

Concentración de Estroncio en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA</u>	<u>± DS</u>	<u>RANGO</u>
Sörmark y Sassehl (1961)	15	14-16	Suecia	Act. neutrones	93.5	21.9	
Lundberg y col. (1965a)	10	14-25	Suecia	Act. neutrones	83	0.5	
Retief y col. (1971)	7	---	Sur Africa	Act. neutrones	111.2	9.9	
Losee y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	121		21-280
Losee y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espect. emisión	76.2	7.9	14-450
Derise y Ritchey (1974)	173	> 10	Est. Unidos	Act. neutrones	285.6	25	
Curson y col. (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espectr. masas	92.6	4.9	
Nixon y Helaby (1976)	120	---	Inglaterra	Absorc. atómica	112	8	80-181
Curson y Losee (1977b)	147	11-19	Est. Unidos	Espect. masas	183	15.4	21-1200
Curson y Losee (1977a)	108	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	128.9	8.4	
Curson y Losee (1977a)	100	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	156.7	10.9	
Curson y Crocker (1978)	337	10-20	E. Unidos/N. Zel.	Espect. masas	157.1		13-1400
Frostell y col. (1977)	1	---	Suecia	Prueba iónica	200		

TABLA X (Cont.)

Concentración de Estroncio en esmalte de diente primario según diferentes autores.

AUTOR	ESMALTE	nº	EDAD	ORIGEN	CONCENTRACION ppm
Cutress (1972)	Superf. (40 um)	18	9-13	Nueva Zelanda	81
Nixon y Helsby (1976)	Total	114	--	Reino Unido	94

Concentración de Estroncio en dentina de diente permanente humano según diferentes autores.

AUTOR	nº	EDAD	ORIGEN	CONCENTRACION ppm
Steadman y col (1958)	12	20-29	Est. Unidos	570
	12	< 50	Est. Unidos	330
	12	--	Est. Unidos	120
Lundberg y col (1965b)	10	14-25	Est. Unidos	64
Sörenark y Samsahl (1962a)	15	14-16	Suecia	70
Retief y col (1971)	6	--	Sur Africa	94
Derise y Ritchey (1974)	175	10-90	Est. Unidos	180
Frostell y col (1977)	1	--	Suecia	200

calcio en el hidroxapatito (hasta cuatro de los iones calcio en el apatito del esmalte humano pueden ser reemplazados por Sr).

Puesto que las primitivas lesiones en el esmalte son el resultado de la disolución de éste por los ácidos producidos por fermentación bacteriana de los carbohidratos, es importante la resistencia a tal disolución.

Dedhiya y col. (1974)¹⁷² estudian los efectos del Sr y flúor sobre el hidroxapatito sintético. La incorporación de ambos retarda la disolución del apatito, siendo el efecto mayor que con el flúor sólo y mayor que el que se podría esperar con la adición de Sr y flúor separadamente. Esto sugiere una relación sinérgica para los dos elementos traza.

Recientemente Herbison y Handelman (1975)¹⁵⁴ estudian el efecto del Sr, flúor, boro, molibdeno y litio sobre el crecimiento bacteriano de streptococo mutans, producción de ácido y disolución del hidroxapatito. Las combinaciones y concentración de los elementos traza utilizados están basadas en el agua de suministro comunal de las ciudades de baja caries en el noroeste de Ohio. No aparece ningún efecto de cualquiera de los elementos tra

za, solo o en combinación sobre el crecimiento bacteriano o producción de ácido. Sin embargo, sobre la disolución del hidroxapatito, el Sr y el flúor en combinación tienen un efecto significativo, reduciéndola.

Hay que hacer notar que tanto en los estudios de Dedhiya y col. como en los de Herbison y col. fué usado el apatito sintético.

En contraste Gedalia y col. (1975)⁴²⁴ usan esmalte pulverizado humano, encontrando que el Sr solo no tiene efecto mientras que el flúor solo reduce la disolución considerablemente. Combinando el Sr con el flúor no se observó ningún cambio.

Efectos sobre la mineralización.

Hay evidencia por varios estudios en animales que el Sr cuando se administra a altas dosis, durante la formación del esmalte y la dentina, produce calcificación defectuosa. Weinmann (1942)³⁷² demostró que al inyectar a ratas durante el desarrollo de los dientes $SrCl_2$ se afectaban los ameloblastos. Hunt y Navia (1972)⁴⁵⁷ citan alteraciones macroscópicas y microscópicas de lesiones raquíticas en costillas y focos hipomineralizados en la

dentina de los molares cuando fueron alimentadas las ratas con dosis altas de Sr. Otros autores también han citado estos mismos efectos debido a altas dosis de Sr inyectadas a ratas (Irving,⁴⁶² 1944; Yaeger,³⁷¹ 1966; Eisenman y col,⁴⁶⁴ 1969). Trabajos posteriores de Castillo-Mercado y Bibby (1973)⁴⁷³ muestran también que el Sr produce alteraciones en el esmalte dental de las ratas, que consisten en bandas que corresponden al tiempo de la inyección. Parece ser que el Sr interfiere con la producción normal de la matriz orgánica mineralizada.

Existe un trabajo realizado en el hombre por Curzon y Spector (1977)⁴⁸⁷, donde relaciona el Sr en el agua de bebida con moteados en el esmalte.

Existe evidencia de la modificación estructural del cristal de apatito al incorporarse el Sr. Los estudios de Legeros y col. (1977)⁴⁹⁴ indican que la incorporación de Sr en el hidroxipatito sintético aumenta el tamaño de cada cristal. Estos mismos autores han mostrado que la presencia de Sr limita la incorporación de carbonatos.

En un estudio de Curzon y col. (1981)⁷⁴ alimentan a ratas con SrCl_2 ; posteriormente al sacrificio miden los molares mandibulares encontrando un aumento significativo en el espesor de la dentina.

2.4.5.- LITIO

2.4.5.1.- GENERALIDADES.

El Li se encuentra presente en la naturaleza, generalmente en forma de silicatos y su proporción media en la corteza terrestre es de 20 ppm. Es altamente reactivo y no se presenta naturalmente como elemento libre. Se han encontrado pequeñas cantidades de Li en las rocas ígneas y también en el yeso, su asociación con éste último compuesto significa que es encontrado usualmente en muchos minerales de fuentes y pozos artesianos en áreas donde el yeso es fundamental.

Es usado ampliamente en vidrios especiales y cerámicas. El estearato de Li es usado como un lubricante.

2.4.5.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

Hay trazas de ión Li en tejidos animales, pero no se le conoce una función fisiológica. Es muy abundante en las aguas minerales de muchos manantiales alcalinos.

Todos los tejidos humanos también contienen cantidades traza de Li (Tabla XI) y parece ser absorbido fácil-

mente a partir de alimentos y agua, aunque solo se retienen pequeñas cantidades.

TABLA XI

Concentraciones de litio en tejidos humanos.

Tejido	Media + DE	Tejido	Media + DE
Cerebro	0.004 + 0.001	Sangre	0.006 + 0.002
Músculo	0.005 + 0.002	Hígado	0.007 + 0.003
Pulmón	0.06 + 0.01	Esmalte	0.92 + 0.10
Gang. Linf	0.2 + 0.07		

* Concentraciones en ppm ($\mu\text{g/L}$).

Según Underwood,¹⁴³ 1977; Curzon y Crocker,⁷⁴ 1978.

Los iones de Li se absorben fácilmente y casi por completo en el tracto gastrointestinal. La absorción total se produce en unas 8 horas y las concentraciones plasmáticas máximas ocurren 2 a 4 horas después de una dosis oral. El ión se distribuye primero en el líquido extracelular y luego se acumula gradualmente en diversos tejidos en grado diferente. El paso a través de la barrera hematoencefálica es lento, pero cuando se logra estabilidad basal, la concentración de Li en el líquido cefa

Ionaquideo es de alrededor del 40 % de la concentración plasmática. No hay pruebas de que el ión se ligue a las proteínas del plasma.

Aproximadamente el 95 % de una dosis única de Li se elimina por la orina. El aumento de sodio produce un pequeño aumento de excreción de Li, pero la depleción de sodio promueve un grado clínicamente importante de retención de Li.

Debido al bajo índice terapéutico del ión Li, las concentraciones plasmáticas o séricas deben determinarse para facilitar el uso sin peligros de la droga. Esto se suele hacer diariamente en el tratamiento de los pacientes maniacos agudos.

Menos del 1 % del Li ingerido se elimina del organismo con las heces, y 4 a 5 % se excreta en el sudor (Jefferson y col. 1982).

2.4.5.3.- EFECTOS EN EL ORGANISMO HUMANO Y USOS TERAPEUTICOS.

La terapia con Li se asocia inicialmente a un aumento transitorio de la excreción de 17-hidroxycorticoste-

roides, sodio, potasio y agua. Este efecto no dura más de 24 horas. La retención de sodio se ha asociado con una mayor secreción de aldosterona.

Un número pequeño de pacientes tratados con Li presentan un aumento de tamaño de la glándula tiroides, benigno, difuso y no hipersensible que sugiere compromiso de la función tiroidea. Los pacientes permanecen eutiroideos y el hipotiroidismo franco es raro. Se cree que esta acción antitiroidea del Li obedece a la inhibición de la adenil ciclasa.

Hay polidipsia y poliuria en pacientes tratados con Li. Se conocen casos de diabetes insípida nefrogénica adquirida en pacientes mantenidos con concentraciones plasmáticas terapéuticas del ión.

El ión Li también tiene una acción débil sobre el metabolismo de los hidratos de carbono, algo semejante a la de la insulina. En ratas sanas, el Li causa un aumento del glucógeno del músculo esquelético, acompañado de severa depleción de glucógeno en el hígado. También se han descrito cambios en el electroencefalograma caracterizados por aminoración difusa. Existe aumento de los leucocitos polimorfonucleares circulantes.

La aparición de toxicidad se relaciona con la concentración plasmática de Li. La intoxicación aguda se caracteriza por vómitos, diarrea abundante, temblor grueso, ataxia, coma y convulsiones. Los síntomas de toxicidad leve más comunes en el pico máximo de absorción de Li incluyen náuseas, vómitos, dolor abdominal, diarrea, sedación y temblores finos. Los efectos más serios afectan al sistema nervioso y pueden conducir a la muerte.

Su uso terapéutico en adultos o adolescentes médicamente sanos para la manía aguda o la prevención de recurrencias de la enfermedad maniaco-depresiva bipolar es la única indicación actual aprobada en Estados Unidos. Además, sobre la base de pruebas indudables de eficacia se usa también a veces, como alternativa de los antidepresivos tricíclicos en la depresión recurrente severa y como suplemento del estado antidepresivo en la depresión mayor aguda.

No son conocidos estados de deficiencia, ni en el hombre ni en los animales.

Voors (1970)¹⁶⁸ encontró una correlación negativa entre niveles de Li en agua de bebida y muerte por enfermedad cardiovascular en Estados Unidos. Posteriormente

Sieven y col (1973) encontraron una baja prevalencia de enfermedades coronarias y de úlceras gastrointestinales entre los Indios Pima de Arizona, relacionándolo con el alto contenido de Li en sus aguas de suministro (100 µg/L) comparadas a las de Estados Unidos (2 µg/L).

2.4.5.4.- ESTUDIOS EN EL HOMBRE.

Varios estudios epidemiológicos han relacionado al Li con una baja prevalencia de caries.

Losee y col (1969)²⁰² indican una posible asociación del Li con la caries en Ohio (USA), relacionada con altos niveles de Li, boro, molibdeno y estroncio.

Estudios en Papua Nueva Guinea (Barnes, 1969)²⁰ sugieren un efecto protector del Li sobre la caries en el hombre sobre la base de asociaciones de Li en suelo y alimentos. Estudios más extensivos realizados posteriormente en ésta misma zona por Schamschula y col (1978)³⁶⁵ encuentran una relación inversa entre baja caries y concentración de Li en esmalte superficial, saliva y placa.

Schamschula y col (1981)³⁰² hacen un estudio sobre parámetros de salud oral de niños australianos de 6-8 años

y 10-11 años que consumían agua de bebida de pozo (profunda) y de río (superficial). Las características demográficas, el modelo de vida y la dieta de carbohidratos era similar en ambos grupos. Los niños que bebían agua de pozo tenían 40 % más baja prevalencia de caries, 50 % menos de cariosas severas y significativamente mejor higiene oral. El estudio se hizo examinando la concentración de 10 elementos (Ca, Cu, F, K, Li, Mg, Na, Pb, Sr y Zn) en los dos tipos de agua. Aparte de la contribución del flúor para mejorar la salud oral, los resultados implicaron al Li como un posible elemento beneficioso, ya que la única diferencia significativa encontrada fue una mayor concentración de Li en el agua de pozo.

Muy recientemente Curzon y col (1985)³⁰ investigaron los efectos del Li en el agua de bebida sobre la prevalencia de caries en 7 ciudades de Texas. Niños residentes de toda la vida de 12 a 14 años fueron examinados para ver la prevalencia de caries en ciudades en las que la concentración de Li en agua de bebida era de 0.0 a 165 µg/L y concentraciones de flúor en el rango de 0.20 a 1.94 mg/L. Se encontró una relación significativa negativa entre el flúor en agua de bebida y la prevalencia de caries; sin embargo la concentración de Li en el agua

mostraba una correlación positiva con la caries.

2.4.5.5.- CRIES EN ANIMALES.

Han sido varios los experimentos realizados en ratas con resultados contradictorios.

Malthus y col (1964)²²³ adicionaban al agua de bebida LiCl a una concentración de 25 µg/L y Shaw y col (1961)²²⁴ adicionaban a los alimentos Li₂CO₃ en una concentración de 0.1 %. Ambos autores muestran una disminución de caries dental en ratas.

Sin embargo, otros estudios no son capaces de encontrar ningún efecto del Li cuando es adicionado al agua de bebida. Wisotsky y col (1958)²²⁵ utilizan LiSO₄ a una concentración de 7 mg/L; Olson y col (1979)²²⁶ usan LiCl a 50 mg/L y Curzon (1981)²²⁷ utiliza LiCl a concentraciones de 5, 20, 40, 60, 125 y 250 µg/L.

No se puede, por tanto, sacar conclusiones claras sobre la base de los experimentos animales.

2.4.5.6.- MECANISMO DE ACCION.

Litio en esmalte. Este elemento aparece de manera regular pero en concentraciones pequeñas como componente del esmalte con valores medios que varían en el rango de 0.07 a 1.6 ppm (Curzon y Losee,²³ 1977, Losee y col. 1974)²⁶⁵ (Tabla XII). Las variaciones individuales encontradas en el diente van de 0 a 13 ppm. Es interesante notar que Schamschula ha mostrado una relación inversa entre el Li contenido en esmalte y saliva con la caries en Australia. De cualquier forma, en todos los estudios realizados se ha hallado la concentración de Li en la totalidad del esmalte y no en la superficie, que es el punto de iniciación de la caries y donde variaciones en la concentración de determinados elementos traza podría afectar a la severidad de la caries.

Litio y microbiología oral.

Es relativamente poco conocido los efectos metabólicos directos del Li sobre los microorganismos orales:

Placa. Gallaghen y col (1977)⁴⁴⁹ investigan que ciertos elementos traza producen un efecto inhibitorio sobre el crecimiento y la producción ácida por la placa y bacte

TABLA XII

Concentración de Litio en esmalte de diente permanente humano .

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA</u>	<u>± DS</u>	<u>RANGO</u>
Losse y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	1.6	0.12	1.4-4.2
Curson y col. (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espect. masas	1.3	1.1	
Curson y Losse (1977a)	13	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	0.35	0.02	
Curson y Losse (1977a)	7	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	0.07	0.02	
Curson y Crocker (1978)	246	10-20	E. Unidos/N. Zel.	Espect. masas	0.92		0-13.2

rias orales específicas. Estudios epidemiológicos han mostrado que el estroncio y el Li reducen la prevalencia de caries y estos elementos ha sido sugerido que aumenta la actividad anticaries del flúor (Curzon y col.⁶⁴ 1970; Curzon y col.⁷¹ 1978; Schamschula,³⁰⁶ 1978; Curzon,²⁵ 1981).

Flúor, litio y estroncio se ha mostrado que interactúan en la adaptación de la producción de polisacáridos extracelulares por estreptococo mutans y actinomicetes viscosus (Treasure, 1981).³⁵⁹

Eisemberg y col (1982)¹⁰³ encontraron pocos efectos del Li sobre el crecimiento y la producción ácida de determinadas bacterias, por otra parte el Li en concentraciones superiores a 1 ppm tenía poco o ningún efecto en la acción del flúor sobre la disminución de crecimiento de la célula o producción ácida.

Hadelman y col (1971)¹⁴³ y Hervison y col (1975)¹⁵⁹ investigaron los efectos combinados de elementos que se encuentran en las aguas de suministro del Noroeste de Ohio, donde era baja la presencia de caries. Catorce cepas de estreptococos orales eran usadas para determinar los efectos del agua de Ohio, la cual contiene de manera significativa, en contraste con otras comunidades, los siguientes minerales: flúor, boro, litio, molibdeno y eg

troncio. Fueron preparadas placas estériles con diluciones de bacterias apropiadas. Alrededor de las colonias que producen suficiente ácido para disolver el hidroxapatito fueron encontradas zonas circulares claras. Se encontró que las zonas usuales de disolución del apatito estaban ausentes o muy reducidas por las 14 cepas de estreptococo oral utilizadas, cuando era usada el agua de Ohio. Posteriormente se intentaron separar el efecto del Li de los demás elementos, encontrando que aunque el Li podía tener un efecto con los demás cationes, tenía poco o ningún efecto inhibitor sólo o en combinación con el flúor.

Olson y col (1979)²⁶⁴ investigan los efectos del Li en combinación con el flúor sobre el crecimiento bacteriano y la formación de la placa in vitro. El flúor reducía significativamente la producción de ácido. No encontraron efectos del Li sobre el crecimiento celular.

2.4.6.- BORO

2.4.6.1.- GENERALIDADES.

El B es esencial para el buen crecimiento de las plantas, particularmente es usado en agricultura. No hay evidencia de su esencialidad en animales o el hombre aunque se han realizado intentos para demostrar que el B es necesario para el metabolismo (Underwood, 1977)³⁶³. Ampliamente distribuido en todos los tejidos y órganos, las concentraciones en esmalte de los humanos varía entre 0.5 a 69 ppm (Losee et col, 1973)²⁰³.

2.4.6.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

El uso del B está ampliamente difundido como aditivo a los alimentos, usualmente en forma de borato sódico o ácido bórico. La mayor parte de este B es completamente absorbido y excretado vía urinaria. Se han detectado grandes ingestiones de B como consecuencia del uso del ácido bórico en el tratamiento de quemaduras (Underwood, 1977)³⁶³. También han sido señalados efectos tóxicos, pero generalmente el B tiene un orden bajo de toxicidad cuando se ingiere oralmente. Una concentración de 5 ppm de B, como metaborato sódico, cuando se suministra a ra-

tones vía agua de bebida, no afecta al conjunto de toda su vida, longevidad, o salud (Schroeder y Mitchener, 1975)¹³.

2.4.6.3.- ESTUDIOS EN EL HOMBRE.

Investigaciones limitadas sobre B han mostrado que el elemento tiene una asociación negativa con la caries dental. En el área de baja caries del noroeste de Ohio el agua de bebida suministrada contiene altos niveles de B (Curzon et col. 1970)⁶⁴, lo cual se reflejaba en los niveles de esmalte de los dientes (Curzon, 1977)⁷². Sin embargo, en los diversos estudios epidemiológicos que han sido realizados en esta área de Ohio, los análisis estadísticos no han mostrado una asociación entre la presencia de B en el agua de bebida y la caries dental (Curzon et col. 1978)⁷³.

Otros estudios en humanos han mostrado una relación entre concentraciones de minerales en suelos, incluyendo el B, y la presencia de caries, (Barnes et col. 1970)²⁴ y esto puede estar relacionado con el tamaño de los dientes (Schamschula et col. 1972). En el trabajo de Schamschula había una significativa asociación directa entre el B contenido en el suelo de los jardines de la villa y

el diámetro de la corona mesiodistal y bucolingual de los segundos molares. Hay también una consistente, pero no significativa, tendencia similar en el primer molar.

2.4.6.4.- ESTUDIOS EN ANIMALES.

Los estudios en animales, muestran efectos variados del B sobre la caries dental y morfología de los dientes en animales. Los estudios primitivos de Kruger (1959)¹⁸⁹, Pappalardo (1968)¹⁹⁰ y Malthus et col. (1964)¹²⁵ muestran al B como reductor de caries, mientras que en los últimos estudios de Hunt y Navia (1973)¹⁹¹, 1975¹⁹², Liu (1975)¹⁹³ y los primitivos estudios de Shaw y Griffiths (1961)¹²¹ no encontraron que el B ejerciera ningún efecto o bien un aumento en la caries.

Las concentraciones de B usadas en experimentos con animales han sido generalmente altas, 1 a 283 ppm, más altas que las encontradas en aguas de bebida, como las del noroeste de Ohio, de cerca de 0.03 ppm de B. Los estudios de Losee y col (1976)²⁰⁴ muestran que el agua de bebida del noroeste de Ohio reduce la caries en ratas.

2.4.6.5.- MECANISMO DE ACCION.

Kruger (1959)³²⁹ también muestra que la inyección diaria en ratas de 25 µg de B, entre el 7 y el 10 día de vida, produce cambios significativos en la morfología de los dientes. Es interesante resaltar que en el 25 % de las ratas estaba ausente la fisura mesial, y en las otras ratas la fisura era eliminada parcialmente o era más ancha y más superficial. Semejante cambio en las dimensiones de la fisura se opone a la retención de los alimentos y causa menos susceptibilidad a la destrucción de los dientes. Estos hallazgos son de gran interés a la luz de los últimos informes sobre asociaciones significativas de tamaño de dientes y caries en Papua-Nueva Guinea (Schamschula et col. 1978)³⁰⁶ y merece posteriores estudios.

Ha sido dedicada poca atención a otros posibles efectos del B, como su incorporación en el esmalte, disolución, o remineralización. De la misma forma, no es conocido si el B ejerce alguna acción sobre el metabolismo de la bacteria oral. Herbison y Handelman (1975)⁴⁵⁴ encuentran un efecto positivo de las soluciones de elementos traza, basado en el contenido de elementos traza en el agua de bebida del noroeste de Ohio, sobre la disolución

del hidroxipatito por bacterias cariogénicas. Estas soluciones contienen B así como F, Sr y Mo. Estos autores no encuentran efecto de los elementos traza sobre el metabolismo bacteriano, pero deducen que el efecto mayor era para el Sr y F y éste efecto era sobre la disolución de hidroxipatito.

En resumen, por lo indicado anteriormente podemos deducir que el B es un elemento traza interesante, aunque haya sido escasamente investigada su acción sobre la caries dental. Posiblemente tenga un efecto cariostático en animales y posiblemente también en el hombre, lo cual puede estar relacionado a cambios en la morfología de los dientes.

2.4.7.- SELENIO.

2.4.7.1.- GENEERALIDADES.

El Selenio (Se) de número atómico 34, es relativamente raro en la corteza terrestre, aproximadamente 10^{-4} %. Los compuestos de interés biológico comunmente encontrados abarcan

Selenitos Na_2SeO_3

Selenio metionina $\text{H}_3\text{C} - \text{Se} - \text{C} - \underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOH}$

Seleniocistina $\text{Se} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOH}$
 $\text{Se} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOH}$

Selenatos Na_2SeO_4

Seleniotrisulfuros Proteína -S-Se-S- Proteína

Tiene aplicación en varios usos industriales (células fotoeléctricas, industrias del vidrio y cerámica, etc.).

El Se se encuentra en el agua en dos estados de oxidación: Se IV (selenito) y selenio VI (selenato). Al igual que el As, el Se aparece como un anión y posee características ácidas.

El ácido selenioso, H_2SeO_3 , es un ácido débil que se disocia en el agua en dos especies posibles: $HSeO_3^-$ y SeO_3^{2-} . La concentración de cada especie depende del pH del agua, siendo SeO_3^{2-} a pH 7 la especie predominante.

El ácido selénico, H_2SeO_4 , es un ácido fuerte que sólo forma una especie en el agua, SeO_4^{2-} . La solubilidad de la mayoría de las sales del ácido selénico son similares a los sulfatos del mismo metal. En general, las sales de los selenatos son más solubles que las que proceden de los selenitos. Tanto selenitos como selenatos son muy estables en solución, siendo difícil transformar una especie en otra por reducción u oxidación.

Ya que el Se no es un poluyente industrial común, aparece más frecuentemente en aguas subterráneas que en

superficiales. El Se está asociado con minas de uranio, habiéndose encontrado elevados niveles en aguas subterráneas de áreas con dichas minas en Colorado, Arizona y Nuevo Méjico.

2.4.7.2.- METABOLISMO Y BIOQUIMICA.

El Se en forma de selenito o selenato se absorbe bien por el intestino y se elimina por heces y orina. Aunque no se ha demostrado la existencia de un mecanismo homeostático, el balance entre ingesta y eliminación permite mantener niveles no tóxicos de Se en el organismo, aunque se puede producir una intoxicación crónica por ingestión de alimentos procedentes de tierras seleníferas y por lo tanto con contenido en Se anormalmente elevado, o como intoxicación profesional en industrias que trabajan con Se.

La acción bioquímica del Se se atribuye a su interferencia con el metabolismo del azufre, sustituyendo los grupos -SH por -SeH.

En 1972, Rotruch demuestra que la glutatión peroxidasa (enzima que reduce el H_2O_2 en presencia de glutatión y que previene la desnaturalización oxidante de la

hemoglobina) contiene Se. En esta forma el Se, al igual que la vitamina E, parece conferir cierta protección contra el daño que provocan los complejos de peróxido intracelular.

La existencia de esta enzima explica el efecto sinérgico que ejercen Se y vitamina E. Esta vitamina, que actúa como antioxidante, protege de un deterioro oxidante a los lípidos no saturados de la membrana celular evitando la formación de hidroperóxidos. La glutatión peroxidasa ejerce un efecto análogo, aunque su modo de acción sea distinto, ya que reduce los hidroperóxidos lipídicos una vez formados.

2.4.7.3.- EFECTOS DEL SELENIO EN EL CUERPO HUMANO.

Se considera el Se como nutriente esencial en la dieta de una amplia variedad de animales, incluyendo al hombre.

La concentración de Se en los tejidos humanos ha sido determinada por Burk (1976)⁴⁰ Hadjimarkos y Shearer (1973)⁴¹ Shearer y Hadjimarkos (1975)³²³ según se puede observar en la Tabla XIII en donde se ve que los tejidos conteniendo altas cantidades de azufre protéico tienen una

afinidad por el Se. El nivel de Se en las uñas de los dedos de las manos y de los pies en los seres humanos es uno de los más altos niveles encontrados en el hombre (Hadjimarkos y Shearer, 1973)⁴⁰, y esto es probablemente porque el componente protéico de la uña es queratina, contiendo 3,2 % de azufre y 12 % de cisteína. Por esta razón, el Se contenido en las uñas del hombre ha sido propuesto como un nuevo índice para próximos estudios epidemiológicos en relación con el Se y la caries dental.

Tabla XIII

CONTENIDO DE Se EN TEJIDOS HUMANOS

<u>Tejido</u>	<u>Se (ppm)</u>	<u>Tejido</u>	<u>Se (ppm)</u>
Uñas	1,14	Sangre	0,20
Hígado	0,43	Orina	0,05
Músculo	0,37	Saliva	0,03
Piel	0,27	Leche	0,02

Datos de Burk (1976)⁴⁰ y Hadjimarkos y Shearer (1973-1975)⁴⁰⁻³²³

Varios autores han citado efectos dispares, como el desarrollo de tumores en roedores administrando altos niveles de Se, siendo por esto clasificado éste elemento como un carcinogénico, mientras que otros han mostrado un efecto mutagénico en cultivos de fibroblastos, una propiedad usual en la mayor parte, si no en todos los agentes carcinogénicos (Lo et al, 1978)¹⁹⁹. Otros señalan que adecuadas cantidades de Se protegen frente a enfermedades neoplásicas en el hombre (Schrauzer et al, 1977)²⁰⁹. Ambos, toxicidad y deficiencia de Se causan formación de cataratas y necrosis del hígado en ratas (Shearer et al, 1980)²²⁶, lo cual no ha sido bien explicado.

2.4.7.4.- DEFICIENCIA DE SELENIO Y TOXICIDAD.

La deficiencia de Se en los animales incluye diátesis exudativa y fibrosis pancreática en aves de corral, enfermedad del músculo blanco (distrofia muscular) que a veces afecta al corazón en corderos y vacas, hepatitis dietética en cochinillos y necrosis de hígado en rata. Estas alteraciones se asemejan a algunas de las manifestaciones clínicas por deficiencia de vitamina E en los animales y que mejoran con la adición dietética de aminoácidos que contengan azufre. Debido a las pérdidas económicas por estas enfermedades, a causa de la deficiencia

de Se en los animales de granja, el Food and Drug Administration recientemente ha admitido el uso de Se como un aditivo a los piensos. El suplemento de Se es ahora reconocido en la provisión de alimentos para la salud. Esto significa que entrará más Se en la cadena alimentaria por lo que será concebible una influencia en la salud dental.

En seres humanos, la deficiencia de Se pueden producir manifestaciones clínicas similares a las que se observan en animales. La complementación de la dieta con Se reduce la frecuencia de la enfermedad de kashan, una cardiomiopatía congestiva mortal que afecta principalmente a niños y mujeres jóvenes en las áreas rurales de China, en las que la soja tiene un contenido bajo de Se.

Por otra parte, se ha descrito una cardiomiopatía y alteración del músculo esquelético en pacientes que reciben durante mucho tiempo nutrición parenteral total, y que desarrollan disminución en la concentración eritrocítica de Se y una reducción en la actividad de la glutatión peroxidasa.

Puesto que el Se es uno de los nutrientes más activos biológicamente, el rango entre los niveles de dosis

tóxica y esencial en la dieta puede ser escaso.

El Se es también un agente desintoxicante de metales pesados, incluyendo Cd y Hg. El As puede proteger frente a la toxicidad del Se promoviendo su secreción biliar.

2.4.7.5.- FUENTES DE ALIMENTOS HUMANOS Y SUS NECESIDADES.

La ingesta dietética diaria de Se estimada segura y suficiente, es para lactantes y niños hasta 1 año de edad, de 0.01 a 0.06 mg, niños hasta 6 años de 0.02 a 0,12 mg y adolescentes y adultos, de 0,05 a 00,2 mg/día. La mayor parte procede de los alimentos que se ingieren y sólo un muy pequeño porcentaje del agua de bebida.

Como la mayor parte del Se en los alimentos está probablemente en forma proteica, el contenido de Se en los alimentos (Tabla XIV) tiende a ser más alto en aquellos que contienen más cantidad de proteínas.

Tabla XIV

NIVELES DE Se EN ALIMENTOS (E.U.)

<u>Grupo de alimentos</u>	<u>Item</u>	<u>Se ppm. seco</u>	<u>% Proteína</u>
Organo de carne	Higado	0,43	24
Carne	Vaca	0,34	25
Pan	Blanco	0,28	9
Cereales	Corn flak	0,03	8
Leche	Entera	0,01	4
Vegetal	Zanahoria	0,02	1
Fruta	Naranja	0,01	1

Datos de Morris y Levander (1970)²⁴

En cuanto a la ingesta de Se en agua de bebida, un estudio de Lafoud y Calabrese (1979)⁴⁷ justifican que su contenido puede llegar a 50 µg/L y que ésta cantidad suministre suficiente protección para los efectos tóxicos de éste elemento. En España, según la Reglamentación Técnico Sanitaria (1982)²⁷ está incluido dentro del apartado de componentes tóxicos, considerándose como tolerable hasta 20 µg/L de agua. La Directiva del Consejo de Europa (1980)⁵⁴ fijan como máximo admisible 10 µg/L.

2.4.7.6.- ESTUDIOS EN EL HOMBRE.

Los primeros estudios en que se relaciona al Se con la caries dental son de Smith y Westfall (1936, 1937)¹³¹⁻¹³², indicando que "dientes dañados" era un hallazgo frecuente en poblaciones rurales que viven en áreas seleníferas de los Estados Unidos.

Posteriormente han sido muchos los trabajos realizados intentando encontrar una correlación entre la ingesta de Se y su influencia sobre la caries dental con resultados dispares.

Así, Hadjinarkos, Storvick y Remart (1952)¹³⁶ habían observado que niños residentes al Oeste de Cascade Range en el Estado de Oregón mostraban alta incidencia de caries y los que residían al Este, baja incidencia. Factores sociales, hábitos en la dieta y contenido de flúor en el agua no se diferenciaban entre los dos grupos. Investigaciones posteriores del Se en residentes de la zona Oeste, donde el envenenamiento por Se del ganado fué un continuo problema en la agricultura, reveló valores elevados de Se en la orina de los niños, acompañado por una salud dental deficiente. Fueron examinados dos grupos de niños de enseñanza media, los que residían al oes

te de la Cascade Range tenían un CAOD de 14,4 en contraste con los niños del este, los cuales tenían un CAOD de 9,0. El valor medio del Se urinario en el Oeste fue de 0,049 mg Se/L y para el Este 0,037 mg Se/L, la diferencia media era 0,05. Estos resultados fueron confirmados por un estudio en Oregon y seguidamente extendido a Dakota del Sur (Hadjimarkos 1965, 1969).

Idénticos resultados obtuvieron Ludwig y Bibby (1969)²⁴⁰ y Tank y Storvick (1960)³⁷¹ que encontraron que el consumo de Se durante el desarrollo del diente aumenta la incidencia de caries dental. Debe señalarse que en este último estudio, no sólo se encontró una relación positiva entre el aumento en la ingestión de Se y caries, sino que también encontraron que el Se reduce los efectos cariostáticos del flúor. La incidencia de caries fue 41 % más alta en áreas que se encontraban en mayor cantidad ambos, el Se y el F, comparadas con áreas bajas en Se y altas en flúor.

Estos mismos autores investigaron en niños de enseñanza media en Wyoming, la cual tiene una extensiva área selenífera y amplios depósitos de vanadio. La caries dental en dientes permanentes fue significativamente más elevada en áreas seleníferas que en áreas no seleníferas

y un incremento del contenido de vanadio en el agua de bebida fué acompañado de una disminución en la tasa de caries.

Tres estudios epidemiológicos muestran que no existe una relación entre la ingesta de Se y la caries dental. Dos de ellos (Cadell y Cousin, 1960)⁴³ y (Retief y col, 1976)²⁵⁷ fueron realizados en zonas donde la ingesta de Se era mínima. En el tercero, Saxen y col. (1983)²⁰⁴, examinaron la posible influencia que suponía la exposición al Se sobre caries dental y gingivitis durante un ensayo clínico, administrando Se a pacientes afectados de encefalopatía progresiva (enfermedad de Spielmeyer - Sjogren's). El estudio consistía en grupos de 8 niños (edad media 12,5 años) y grupo de control de la misma edad y estatura de la misma institución. Se determinaron al principio de la medicación con Se y después de un año, el CAOD y el índice de sangrado de la encía. No se encontró diferencia entre la incidencia de caries o gingivitis entre los dos grupos en el primer año de investigación.

Un estudio de Curzon y Crosker (1978)⁷¹ encuentra una correlación negativa entre caries y contenido de Se en el diente humano.

2.4.7.7.- ESTUDIOS EN ANIMALES SOBRE SELENIO
Y CARIES DENTAL.

Algunos estudios en los que se administra Se encuentran incrementos significativos de la caries en monos y ratas.

Bowen (1972)³⁴ estudia la naturaleza cariogénica del Se en monos (*Macaca Irus*). Encuentra cerca de dos veces más caries en monos que reciben Se a concentración de 1 a 2 ppm (16.0 lesiones por animal) comparada con los monos del grupo de control (8.4 lesiones por animal). Las caries se formaron más rápidamente en el grupo al que se suministraba Se (6.7 meses) comparada con los controles (21 meses). En aquellos dientes ya formados antes de comenzar el experimento, el Se aparece moderadamente anticariogénico.

Buttner (1963)⁴² administra a ratas preñadas 2,3 y 4,6 ppm de Se como selenito sódico y continúa administrándolo a las crías durante 120 días, encontrando que se produce un aumento en la incidencia de caries, el cual es proporcional al aumento de la dosis.

Navia (1968)²⁴⁶ alimentó a ratas con 4 ppm de Se como

selenito sódico (Na_2SeO_3) en agua de bebida o alimentos desde el nacimiento hasta los 50 días. El Se solo causó un incremento significativo (12 %) en caries surcadas cuando el mismo estaba presente en el agua de bebida, apareciendo a pesar del hecho de que los animales que ingerían Se mostraban una disminución en el consumo de la dieta cariogénica.

Lo anterior es confirmado por Britton y col. (1980)³⁶ mediante un estudio realizado para medir el efecto del Se presente en la dieta durante el desarrollo del diente. Ratas grávidas de 10 días recibían o agua de bebida destilada o agua conteniendo 0.8 ppm o 2.4 ppm de Se como selenito sódico o selenometionina, hasta que las crías eran destetadas.

La caries dental era medida posteriormente en las crías que eran alimentadas con dieta de sucrosa. Niveles moderados de Se (0,8 ppm) redujeron la caries en ratas cuando eran comparadas con el grupo de control o con el grupo de ratas que recibían altos niveles de Se (2,4 ppm). El resultado indicaba que moderadas dosis de Se eran cariostáticas.

En un estudio realizado por Kaqueles (1977)⁴²³ encuen-

tra un efecto dual del Se sobre la caries dental: con altas dosis encuentra un efecto cariogénico mientras que con dosis bajas encuentra un efecto preventivo sobre la caries.

Es por esto evidente que el efecto del Se sobre la caries dental aún no ha sido definido completamente. La inconclusividad puede ser parcialmente debida al modelo inadecuado de la caries en ratas. Selenosis en ratas aparece con un nivel de 3 a 5 ppm de Se en la dieta, donde el crecimiento y consumo de alimento disminuye. Un estudio de Meissner (1976)²³ indica que existía un 25 % de tasa de mortalidad en los animales que recibían las dosis más altas, cuando la dosis administrada variaba de 1 a 10 ppm.

Davies y Anderson (1987)¹⁵ encuentran que en áreas del Oeste de USA y en parte de Irlanda existe intoxicación de animales por Se. El envenamiento subagudo es conocido vulgarmente en USA como "blind staggers" (tambaleo ciego) en el cual es notable debilidad, pérdida de cabello y crecimiento anormal de uñas. Estas anomalías pueden ser un índice del reemplazamiento del azufre por Se en los enlaces de cistina en la proteína de la queratina.

2.4.7.8.- SELENIO EN LOS DIENTES DEL HOMBRE.

La ingesta y distribución del Se en los dientes del hombre ha sido medida por varios investigadores (Tabla XV). Este ha sido encontrado en casi todas las muestras de personas analizadas en esmalte y dentina. Comparado con otros elementos como el flúor, en el esmalte los niveles de Se son bajos. Estos niveles están influenciados por la metodología analítica y posible origen geográfico y étnico.

En un estudio realizado por Suchlov y col. (1973)³⁴⁷ midieron concentraciones diferentes de Se en todo el diente, recogidas las muestras en pacientes que residen en localidades que tienen diferentes niveles de Se en suelos, ya que la disponibilidad del Se en los suelos determina su concentración en la dieta, la cual a su vez explica alguna de las variaciones geográficas del Se en el esmalte.

El origen étnico también puede influir en los niveles de Se en el esmalte. Retief y col.²²³ 1976 informan que los niveles de Se en el esmalte de negros en Africa del Sur fueron significativamente altos (6.7 veces) que los niveles de Se en blancos.

TABLA XV

Concentración de Selenio en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA ±</u>	<u>DS</u>	<u>RANGO</u>
Hadjimarkos y Bonhurat (1959)	85	<20-750	Est. Unidos	Voltametría	0.43	1.6	
Nixon y Myers (1970)	6	---	Reino Unido	Act. neutrones	0.87		0.21-2.08
Losee y col (1974a)	56	<20	Est. Unidos	Espect. masas	0.43	0.03	0.12-0.90
Derise y Ritchey (1974)	173	10-90	Est. Unidos	Absorc. atómica	0.38	0.60	
Retief y col (1974)	10	---	Sur Africa	Act. neutrones	0.08	0.03	
Curson y col (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espect. masas	0.40	0.03	
Retief y col (1976)	10	---	Sur Africa	Act. neutrones	0.08	0.03	
Curson y Crocker (1978)	326	10-20	E.Unidos/N.Zel.	Espect. masas	1.47		0-18.1

Concentración de Selenio en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Hadjimarkos y Bonhurat (1959)	Total	6	--	Est. Unidos	5 ppm

TABLA XV (Cont.)

Concentración de Selenio en la dentina del diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Hadjimarkos y Bonhurst (1959)	85	>20-50	Est. Unidos	0.5
Derise y Ritchey (1974)	175	10-90	Est. Unidos	0.3

Concentración de Selenio en la dentina del diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>METODO</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Hadjimarkos y Bonhurst	29	Químico	Est. Unidos	2

La influencia de la edad sobre la concentración de Se en los dientes de las personas ha sido también investigado, ya que estos datos pueden proporcionar una información sobre el mecanismo de asimilación del Se por los dientes del hombre. Dos estudios, Hadjimarkos y Bonhorst (1959)⁴³⁷ Mamedova (1965)²²⁵ han presentado las concentraciones de Se, siendo superiores en dientes primarios humanos comparados con los permanentes, indicando esto que el Se de los dientes procede de la dieta en la infancia. En dientes permanentes, Hadjimarkos y Bonhorst (1959)⁴³⁷ encuentran cambios no definitivos en el contenido en Se del diente con edad avanzada, indicando que no hay absorción apreciable después del desarrollo.

2.4.7.9.- INGESTA DE SELENIO EN LOS DIENTES DE ANIMALES EXPERIMENTALES.

Más información en el mecanismo de la ingesta de Se en los dientes, ha sido proporcionada mediante los trabajos en los que se utilizan animales experimentales. Hasta ahora, las principales especies estudiadas han sido las ratas, y en todos los experimentos se han usado isótopos radiactivos Se^{75} .

Claycomb y col (1960)⁶⁰ muestran que las más altas

concentraciones admitidas en el conjunto de los dientes es en la pulpa y en el área extravascular. Concentraciones mucho más bajas del isótopo fueron encontradas en la fracción mineralizada de los dientes. Thomassen y Leicester (1964)³⁷ observaron que si a las ratas les inyectaban Se radiactivo durante el periodo de calcificación activa de los dientes molares, una cantidad constante de Se permanece en los dientes, aún después de 180 días de la última inyección.

Usando una técnica de autorradiografía, Bawden y Hammarstron (1977)²⁴ mostraron que la absorción del Se^{75} en crías de ratas de 8 días, aparece principalmente en la matriz del esmalte recién formada o en el ameloblasto secretor del desarrollo del primero y segundo molar. Estos autores notaron la falta de absorción de Se dentro de las áreas cúspides del diente, las cuales se habrían ya calcificado antes de la administración del isótopo.

Shearer y col (1977)^{32f} encontraron que la cantidad de Se ingerida durante el desarrollo del diente molar por la cría de rata no es bien correlacionada con la entrada de Se maternal durante el embarazo. Esto puede ser debido a que en las ratas la entrada de Se en el diente sólo se produzca durante el periodo de desarrollo del

diente después del nacimiento (periodo de lactancia).

Shearer (1975)¹⁷² suministró Se radiactivo mediante el agua de bebida a ratas preñadas y analizó posteriormente las diferentes fracciones en los dientes molares de las crías recién nacidas. Es extremadamente importante limpiar previamente los dientes de todo tejido blando, puesto que éstos contienen usualmente cantidades apreciables de Se^{75} . Se encontró que en el desarrollo del diente molar se admite mucho más Se que en el del diente molar maduro. La concentración de Se^{75} es siempre más alta en la dentina que en el esmalte. En el desarrollo de los dientes molares, se asimila significativamente más Se en forma orgánica (Se^{75} - selenometionina) que inorgánica ($\text{Na}_2\text{Se}^{75}\text{O}_3$). Esto es importante porque nos indica que probablemente la mayor cantidad de Se ingerido por el hombre es en forma de Se orgánico protéico.

2.4.7.10.- EFECTOS DEL SELENIO SOBRE LA MINERALIZACION DEL ESMALTE.

Varios estudios han mostrado que la administración de Se durante el periodo de formación de los dientes provoca cambios estructurales en el esmalte de los mismos. Hadjimarkos (1971)¹⁵⁷ revisó trabajos experimentales sobre

ratas los cuales confirmaban que el Se adicionado al agua de bebida a niveles tan bajos como 2.3 mg/L consumida durante el desarrollo de los dientes, incrementaba la incidencia de caries. Sugirió que el Se podría alterar el componente protéico del esmalte y presentó algunos trabajos experimentales que sugerían que el punto inicial de ataque en el desarrollo de una lesión de caries involucra a las proteínas del esmalte.

Shearer (1975)³⁷² sugirió que el Se es incorporado dentro de la matriz protéica o como ácido seleno-amino o por formación de seleno-trisulfuro y esto afecta adversamente a la calcificación propia del esmalte. Calcificación irregular sobre matriz protéica alterada podría alterar la susceptibilidad de la superficie del diente a la caries.

Los estudios en relación del efecto del Se sobre la calcificación de los tejidos dentales muestran que el Se inhibe una calcificación apropiada. La causa bioquímica subyacente que causa estos cambios es desconocida, pero puede sugerirse que estos efectos pueden estar relacionados con la fijación del Se en las proteínas del esmalte durante el desarrollo de los dientes.

2.4.7.11.- INTERACCIONES DEL SELENIO CON OTROS
METALES TRAZA.

En la superficie del esmalte, los metales traza pueden formar un complejo con el flúor y aumentar o disminuir la unión del flúor en la superficie de los dientes. Los metales pueden afectar la absorción o el metabolismo general del flúor, y así, alterar la disponibilidad de éste para el desarrollo de los dientes. Otro factor que puede determinar la interacción del metal traza con el flúor es la compartimentalización de los dos elementos dentro del tejido dental, por ejemplo, el Se se encuentra en la fracción orgánica del esmalte y la dentina mientras que el flúor es encontrado en la fracción mineral (Shearer y Ridlington, 1976).³²⁴

Tank y Storvick (1960)³²⁵ indicaron que la ingesta de Se inhibe los efectos cariostáticos del flúor. Hadjimarkos (1967)³²⁷ hizo experimentos con dos grupos de ratas, unas recibían alimentos sólidos más agua con 50 ppm de flúor. El grupo experimental recibía el agua de bebida conteniendo 50 ppm de flúor más 3 ppm de Se como Na_2SeO_3 . Después de 28 días, no se encontraron diferencias en la cantidad de flúor retenido en el fémur de ambos grupos.

Shearer (1981) propuso que el Se podría interactuar con otros minerales traza, alterando su biodisponibilidad para tejidos dentales y consecuentemente su efectividad como promotor o preventivo de caries. Esta interacción podría implicar la interacción de la unión directa del mineral traza al esmalte dental o podría afectar el metabolismo general, por tanto alterar la disponibilidad de los minerales traza los tejidos dentales.

Hasta ahora, ninguno de los estudios ha mostrado que el Se y el flúor a niveles fisiológicos interaccionen directamente en los tejidos dentales. Estos resultados son debidos a la gran disparidad de las concentraciones de estos elementos en el esmalte o a la localización del flúor y Se en dos compartimentos químicamente distintos en el cuerpo: el flúor en la fracción mineralizada de tejidos duros como flúorapatito y el Se en la fracción protéica de tejidos blandos, como selenoaminoácidos y selenotrisulfuros.

Shearer (1981) realizó un experimento donde Na_2SeO_3 y CdCO_3 eran simultáneamente inyectadas subcutáneamente en ratas destetadas. Se vió claro que la incidencia de caries y niveles de Cd en riñón se incrementaban proporcionalmente con la dosis de Cd. Cuando se administraban

- 154 -

simultáneamente Se y Cd, el efecto cariogénico de éste último se reduce progresivamente. Hay que tener precaución al interpretar estos datos, ya que al alimentar con Se el peso del cuerpo disminuye.

2.4.8.- MAGNESIO.

2.4.8.1.- GENERALIDADES.

Es el octavo elemento más abundante de la corteza terrestre, siendo esencial para la vida, con un promedio de 2.3×10^4 p.p.m. La clorofila es una porfirina de Mg y esto indica la gran importancia que juega este elemento en el reino vegetal y animal.

2.4.8.2.- METABOLISMO Y BIOQUÍMICA.

Desde 1926 se le considera al Mg como un elemento esencial para la vida. Gran número de experimentos han mostrado la necesidad del Mg para un adecuado crecimiento y desarrollo de las ratas.

El Mg es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano, encontrándose el 50 % en el hueso. Las observaciones en individuos deplecionados de Mg, sugieren que el mantenimiento de la concentración de Mg en el plasma es en gran medida función del ingreso dietético y de una conservación renal e intestinal extremadamente eficaz, regulada en parte, posiblemente, por la hormona paratiroidea. En el plazo de 7 días de la iniciación de una

dieta deficiente en Mg, la excreción renal y fecal de Mg desciende.

Una amplia variedad de enzimas incluyendo a las fosfatasa (adenosin trifosfatasa y fosfatasa alcalina) son activadas por Mg o dependen de él. Como el ATP es necesario para la síntesis de muchos metabolitos, como los ácidos nucleicos y las coenzimas, es fácil comprender la gran importancia que presenta el Mg en el cuerpo humano.

Los requerimientos de Mg para los adultos son de alrededor de 300 mg día, aunque esto puede elevarse a 400 mg día en mujeres embarazadas y en lactantes. La dieta proporciona cantidades adecuadas de Mg si se ingieren en cantidad cereales y vegetales.

Si está presente como sales solubles, el Mg es fácilmente absorbido en el intestino delgado; éste proceso no parece afectarse por el pH o por los carbonatos. El 30 % de la dosis diaria de Mg puede ser recogida en la orina, y cuando aparece en heces representa una sal no absorbida.

La concentración de Mg en los diferentes tejidos humanos se muestra en la Tabla XVI siguiente:

Tabla XVI
CONCENTRACION DE Mg EN TEJIDOS HUMANOS ($\mu\text{g/g p.s.}$)

<u>Tejido</u>	<u>Concentración media + desv. standard</u>
Cerebro	150 ± 3.4
Corazón	180 ± 5.5
Músculo	189 ± 7.2
Riñón	129 ± 3.3
Pulmón	71 ± 2.2
Hígado	172 ± 5.3
Tracto gastrointestinal	125 ± 9.6
Esmalte	16700 ± 1200
Dentina	87000 ± 300

Datos de Tipton y Cooke,¹⁵³ 1963; Schroeder y col.³¹⁰
1969; Losee y col.¹⁶¹ 1974; Retief y col.²⁸⁷ 1971.

Como puede apreciarse, las variaciones de tejido a tejido son mínimas, excepto en el esmalte y la dentina.

En determinadas circunstancias, como enfermedad renal severa, toxemia del embarazo, alcoholismo crónico, etc. puede presentarse una deficiencia de Mg en el hom-

bre. Esta se manifiesta por falta de crecimiento, trastornos de la conducta, debilidad, temblor, tetania, convulsiones y arritmias cardíacas. Por el contrario, puede existir una intoxicación por Mg ante una función renal deficiente. El ión Mg es un depresor poderoso del sistema nervioso central y de la transmisión neuromuscular. Los síntomas comienzan cuando el nivel de Mg en el suero alcanza 4 meq/L; las concentraciones de 12 meq/L pueden ser mortales. Las manifestaciones de intoxicación sistémica son: hiporreflexia, parálisis flácida, hipotensión, hipotermia, coma e insuficiencia respiratoria.

2.4.8.3.- AGUA DE BEBIDA Y ALIMENTOS HUMANOS.

El contenido de Mg en el agua de bebida es variable, dependiendo del origen de éste agua y de si ésta ha sufrido un tratamiento de ablandamiento, ya que es éste elemento que estamos estudiando, junto con el calcio, los responsables directos de la dureza del agua de bebida. La legislación española en el R.D. de 18 de Junio de 1982²⁸⁴ fija el límite de Mg como orientador de calidad hasta 30 mg/L y como tolerable hasta 50 mg/L. La C.E.E. en Julio de 1980⁵⁴ fija 30 mg/L como nivel guía y 50 como concentración máxima admisible.

La entrada de Mg en el organismo se realiza a partir de los alimentos. Se afirma, actualmente, que la ingesta diaria de Mg no cubre las necesidades, constituyendo el Mg del agua de bebida una aportación importante (Masironi, 1978, 1981)²²⁻²³.

Los alimentos ricos en Mg se encuentran en dos grupos principales, frutos secos y cereales. Así, expresados como mg. por 100 g. de proteína comestible, los niveles más altos se han encontrado en cacao el 420, almendras 252, nuez de Brasil 255, trigo entero 252, harina de avena 145 y maíz 121. Además, legumbres como judías y habas con 181, también contienen cantidades importantes de éste elemento.

Existen datos que permiten asegurar que la dureza del agua, que como ya hemos indicado anteriormente está relacionada directamente con la concentración de calcio y Mg en dicha agua, guarda una estrecha conexión con la incidencia de muertes por enfermedad cardiovascular. Anderson y col. (1975)²⁴ encuentran que el nivel de Mg del miocardio en autopsias es 7 % más bajo en aquellos sujetos que vivieron en zonas con bajo contenido en Mg en el agua de bebida, comparándola con sujetos que consumieron agua con alto contenido en Mg. Los mismos au

tores encontraron que la concentración de Mg en el miocardio de sujetos muertos por enfermedad isquémica cardíaca era 24 % más bajo que en sujetos muertos por accidente.

2.4.8.4.- CRIES EN EL HOMBRE.

Han sido varios los trabajos que asocian altos niveles de Mg en las aguas de suministro con baja prevalencia de caries en el hombre. En la mayor parte de ellos se encuentra una asociación negativa entre el Mg del agua y la prevalencia de caries. Es decir, áreas de baja prevalencia de caries fueron asociadas con dietas o aguas de bebida con alto contenido en Mg. Sin embargo, hay que señalar que en la mayor parte de los casos, el nivel de calcio presente era también muy alto. Por la naturaleza de la química y de la geología, altos niveles de Mg estarán usualmente presentes con altos contenidos en calcio y muchas veces también con altos niveles de estroncio, bario y hierro. La duda surge en cuanto si es la alta concentración de calcio o la dureza del agua "per se", los que producen la baja incidencia de caries o si existe un efecto del Mg.

En un estudio de Ritchie (1951)²⁹⁵ en Nueva Zelanda

donde se administró suplementos de Mg a la dieta como $Mg_3(PO_4)_2$ y donde las dietas habituales eran bajas en calcio, se vió un efecto protector del esmalte. El posible efecto anticaries del fosfato, quizás enmascara un efecto del Mg, ya que existe amplia evidencia que los fosfatos solos tienen marcado efecto cariostático (Lilienthal 1977).¹⁹⁶

Fue estudiado por Bowen y col. (1977)³² las diferencias en la prevalencia de caries entre dos ciudades colombianas, donde se encontró una asociación negativa del Mg con la caries dental. El Mg se presentaba en altas concentraciones en suelo y agua en la ciudad con baja caries, aunque también se detectó altas concentraciones de calcio.

Considerando todos los estudios del Mg sobre la caries en el hombre, se debe concluir que es difícil de precisar un posible efecto del Mg aisladamente, ya que es difícil de separarlo de la presencia simultánea de calcio u otros elementos traza.

2.4.8.5.- CRIES EN ANIMALES.

En los pocos trabajos que se intenta relacionar el

Mg con la caries en animales, no aparece ningún efecto o se muestra un incremento de la caries. Ahora bien, este tipo de investigación presenta grandes dificultades a la hora de adecuar dietas equilibradas en calcio y Mg con concentraciones conocidas y que no afecten al equilibrio del animal.

En unos primeros trabajos de Mc Clure (1948)²³⁴ administrando 500 ppm de $MgCl_2$ a ratas en agua de bebida, provocan un aumento de la caries. Cuando, junto con el Mg, se usa NaF 10 ppm, existe una reducción de los efectos cariostáticos del flúor. En estudios posteriores, Mc Clure y Mc Cann (1960)²³⁵ usan $MgCO_3$ solo o con $CaCO_3$ y posteriormente $Mg_2(PO_4)_2$ con $CaCO_3$ añadido a la dieta de las ratas, aumentando en todos los grupos las caries al compararlo con el grupo de control. Cuando utilizan sólo el $Mg_2(PO_4)_2$ no aparecía ningún efecto sobre la caries.

Luoma y col. (1975)²¹⁷ usan $MgSO_4$ en la dieta de las ratas encontrando un aumento de la caries.

Rosen y Penter (1972)¹⁰⁰ alimentan a ratas con 45 ppm de $MgCl_2$ solo y combinado con NaF en agua de bebida no encontrando ningún efecto. Cuando a otro grupo se le administra 2000 ppm de $MgCl_2$ los autores citan una ligera

reducción de la caries. No existen cambios cuando se usa en combinación fíldor.

Luoma y col (1977)²¹³ realizan una serie de trabajos administrando Mg a la dieta de ratas junto con NaF y PO_4^{3-} a diferentes concentraciones. En general existe un incremento de la caries, excepto en los grupos en los que hay una mayor concentración de Mg y PO_4^{3-} en los que aparece una reducción.

En un estudio más reciente de Von M. Kleber y col.¹⁷⁷ 1983, donde provocan una carencia de Mg moderada durante la gestación y la lactancia de ratas Wistar (0.7 mmol/100 g. de alimento) provoca severas anomalías en la odontogénesis. Estas son estudiadas por diferentes métodos como la microscopía ordinaria y electrónica, el contenido de hidroxiprolina, y la espectroscopía de infrarrojos. Un primer grupo es estudiado a la edad de tres semanas y un segundo grupo a la de seis meses después de haber recibido una alimentación normal. En ambos grupos observan los autores una precipitada biomorfosis y un aumento de la predisposición a las caries.

2.4.8.6.- MECANISMO DE ACCION.

En el esmalte, el Mg se encuentra en gran cantidad, aumentando esta concentración de la superficie hacia la unión dentina-esmalte (Vease Tabla XVII).

Según un trabajo de Battisone y col. 1967, no encuentran cambios en la concentración de Mg en el esmalte relacionándolo con la edad.

No hay duda de que el Mg es un componente intrínseco del esmalte. Es obvio, sin embargo, que se precisan muestras y técnicas analíticas más precisas para proporcionar nuevos conocimientos sobre el papel del Mg en el esmalte, estando la superficie del esmalte claramente diferenciada del conjunto.

Han sido varios los autores que han pretendido estudiar la concentración de Mg en esmalte careado comparándolo con el sano con diferentes resultados. Bowes y col.³³ 1936 y Okers⁴⁰ 1943, no encuentran diferencias en el contenido de Mg en el esmalte en áreas de alta y baja prevalencia de caries. Wei y col.³² 1972 deducen que la distribución de Mg, sodio y cloruros en esmalte careado no muestra diferencias con el esmalte sano. Inversamente

TABLA XVII

Concentración de Magnesio en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA ± DS</u>	<u>RANGO</u>
Burnett y Zenevitz (1958)	96	---	Est. Unidos	Quím. vía húmeda	2100	100
Retief y col. (1971)	8	---	Sur Africa	Act. neutrones	2800	100
Derise y col. (1974)	175	10-90	Est. Unidos	Act. neutrones	3900	600
Loose y col. (1974b)	28	<20	Est. Unidos	Espect. masas	1670	120
Lakomaa y Rytömaa (1977)	25	<14	Finlandia	Act. neutrones	2800	700
Frostell y col. (1977)	1	---	Suecia	Prueba iónica	1300	

Concentración de Magnesio en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Haataja y col. (1972)	Corona	93	5-13	Finlandia	2900 ppm
Lakomaa y Rytömaa (1977)	Total	104	<14	Finlandia	3100 ppm
Cutress (1972)	Superficial	18	9-13	Nueva Zelanda	1600 ppm

TABLA XVII (Cont.)
Concentración de Magnesio en dentina de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION ppm</u>
Burnett y Zenevitz (1958)	144	--	Est. Unidos	8700
Retief y col. (1971)	6	--	Sur Africa	8700
Derise y col. (1974)	175	10-90	Est. Unidos	7400
Frostell y col. (1977)	1	--	Suecia	13000
Lakomaa y Rytömaa (1977)	104	--	Finlandia	8500

Concentración de Magnesio en dentina de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>METODO</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Lakomaa y Rytömaa (1977)	25	Act. neutrones	Finlandia	9600

otros autores hablan de bajas concentraciones de Mg en el esmalte careoso que puede ser debido a la pérdida de carbonatos (Nordback y col.²⁵⁵ 1962; Helle y col.²⁵⁰ 1977; y Halse y Halse, 1975)⁴¹.

Efecto del magnesio sobre la mineralización, disolución y mecanismo de la caries.

Varios investigadores han estudiado la precipitación del fosfato cálcico en presencia de Mg. Duff (1971)⁹¹ mostró que el Mg inhibía la transformación de la brucita ($\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a fluorapatito. Parece que un aumento de la razón Mg:Ca en solución provoca la formación de fosfato cálcico amorfo estable en sistemas biológicos (LeGeros y col. 1973, 1975)⁴⁰.

En otros estudios se ha mostrado que el Mg inhibe la formación de hidroxiapatito (Neuman y Mulryan,²⁴⁷ 1971; Tomazin y col.³⁵⁶ 1975; Eanes y Rattner,²⁵⁷ 1981). Por otra parte, Nancollas y col. (1976)²⁴⁵ muestran que en la precipitación espontánea del fosfato cálcico en presencia de Mg, el ión Mg es excluido de los precipitados formados.

En relación con el carbonato, varios autores indican que el mismo altera la estructura del apatito. En es

ta línea, Featherstone y Nelson (1980)¹⁴⁴ indican que esta alteración de los cristales puede ser parcialmente compensada por la incorporación de algunos iones metálicos así como el flúor, siendo particularmente efectivas las combinaciones de cinc y flúor. Parece que el Mg mejora significativamente la cristalinidad del apatito carbonatado formado en su presencia.

Featherstone y Mayer (1982)¹⁴⁰ precipitaron apatito carbonatado en presencia de sodio y Mg, produciendo precipitados con contenidos de calcio, fosfato, carbonato, sodio y Mg en la misma proporción que la encontrada en el esmalte dental, habiéndose identificado como apatitos carbonatados por medio de la difracción de rayos X y la espectroscopia infrarroja, encontrando que la asimilación de Mg en el cristal o en su superficie fué del 90 al 100 % de su presencia en solución. Aunque estos estudios son preliminares, parece deducirse que el Mg puede ser incorporado como una parte intrínseca del cristal de apatito en el esmalte.

En conclusión, parece que:

- a) El Mg inhibe la formación de hidroxiapatito y fluorapatito.

b) El Mg puede ser incorporado fácilmente al apatito carbonatado.

c) El Mg forma fácilmente otros fosfatos Ca-Mg.

d) El Mg se pierde preferencialmente durante las primeras etapas de formación de la caries en el esmalte, lo que puede ser debido a la pérdida preferente de los carbonatos.

Por otra parte parece que el Mg puede ejercer dos efectos opuestos sobre la susceptibilidad de la caries: uno es interaccionar con el carbonato durante la formación del esmalte y la otra inhibir la remineralización.

2..4.8.7.- INTERACCIONES CON OTROS ELEMENTOS TRAZA

Puesto que el radio iónico del Mg^{2+} es menor que el del ión calcio (Ca^{2+}), puede esperarse que el Mg^{2+} y el Sr^{2+} pueden encontrarse asociados en la red del apatito. Driessens (1973)⁹⁴ y Driessens y col. (1980)⁹⁵ han realizado estudios para justificar teóricamente la existencia e importancia de estos compuestos, estudiando los datos de numerosas publicaciones sobre el apatito y el esmalte y acciones químicas relacionando los iones calcio, fosfatos, carbonatos, sodio, Mg y flúor y haciendo predicciones acerca de otros iones como el plomo (Pb^{2+}) y estron-

cio (Sr^{2+}).

Por otra parte Brudevold y col. (1965)¹⁹ establecieron que las interrelaciones del flúor, carbonato y Mg que se observan en los huesos, no se han encontrado en el esmalte.

De todo lo reseñado anteriormente podemos deducir que es equivocada la evidencia de la relación del Mg con la caries dental. Por una parte, de los estudios en vivo parece deducirse una relación inversa del Mg y la caries en el hombre, mientras que por otra, en estudios animales parece mostrarse lo contrario. De los estudios en vivo existe la evidencia de que el Mg puede formar parte y afectar a las propiedades del apatito cristalino del esmalte. En relación con la posible interacción del Mg con otros iones presentes, como el ión calcio, fosfato, flúor, estroncio, carbonato, bario, debido a la incorporación en la cristalita y en la interfase placa-esmalte, parece que la presencia de estos iones provoca la formación de un sistema complejo con el Mg, que parece estar relacionado, en algunos casos, con la caries dental.

2.4.9.- PLOMO (Pb)

2.4.9.1.- GENERALIDADES.

El Pb es un metal relativamente pesado, número atómico 82. Su concentración en la corteza terrestre es de 12.5 ppm.

El metal es ampliamente usado en la industria de acumuladores, empleo de derivados alquílicos de plomo como antidetonantes de la gasolina, industrias químicas y muy particularmente de pinturas, por el uso de pigmentos a base de Pb (minio, etc), utilización de $(AsO_4)_2 Pb_3$ como insecticida en agricultura, manipulación industrial de los alimentos y especialmente para su conservación en latas.

El contenido de Pb en la atmósfera tiene importancia, no sólo porque es absorbido en la respiración con paso posterior al torrente circulatorio, sino además porque se deposita en la superficie terrestre y en las aguas provocando una contaminación. La fuente más importante de contaminación atmosférica por el Pb, en zonas urbanas, es la combustión de gasolina etilada, pero también contribuye a ello intensamente la combustión de car

bones y de residuos sólidos.

El Pb contenido en las aguas puede tener su origen en el depósito directo del mismo presente en la atmósfera, y en mayor proporción de descargas de residuos industriales. Una fuente importante de contaminación humana de Pb procede de las aguas de bebida, en especial si pasa por tuberías de éste metal.

La Reglamentación Técnica Sanitaria y la Instrucción del Consejo de la C.E.E. fijan como concentración máxima admisible 50 $\mu\text{g/L}$ de Pb.

2.4.9.2.- METABOLISMO.

La entrada de Pb en el organismo se efectúa por dos vías:

I. Inhalación por vía respiratoria (trabajadores de industrias de Pb y contaminación atmosférica por los motores de explosión).

II. Absorción por el tracto gastrointestinal (generalmente alimentos y agua), siendo ésta vía la más importante. Los cereales, frutas y verduras tienen bajos contenidos en Pb, aunque el suelo en el que crezcan esté contaminado, ya que la absorción del Pb por las plantas

queda generalmente localizada en sus raíces. Igual sucede con los productos cárnicos, leche y sus derivados, mientras que los pescados tienen mayor concentración de Pb.

La contaminación por Pb se produce en los alimentos durante su preparación y muy especialmente si se conservan en latas.

La absorción de Pb por el tracto gastrointestinal es escasa (13 - 18 %) y depende del tamaño de las partículas, de la especie química y de la composición de la dieta. Una dieta con alto contenido en calcio disminuye la absorción de Pb y viceversa.

El Pb se elimina por la orina. Ante ingestas de Pb superior a 1 mg/día se acumula en el organismo y existe el riesgo de intoxicación.

El Pb, una vez absorbido, ya sea por ingestión o por inhalación, pasa al torrente circulatorio y se fija a los glóbulos rojos, depositándose en los tejidos blancos (riñón, hígado) y sobre todo en los huesos.

La acción bioquímica más importante del Pb^{2+} es im-

pedir la formación de hemoglobina al inhibir enzimas necesarias para su síntesis.

2.4.9.3.- EFECTOS TOXICOS DEL PLOMO.

Los síntomas de envenenamiento por Pb son cólico, encefalopatía, neuritis periférica y anemia.

El cólico saturnino (retortijones de los pintores), se caracteriza por dolor abdominal agudo, vago, mal localizado, a menudo con espasmo y rigidez de la musculatura de la pared abdominal. La morfina no tiene prácticamente efecto sobre el dolor; la inyección intravenosa de sales de calcio proporciona mejoría por un breve periodo, pero el dolor puede volver a presentarse.

La encefalopatía por Pb se presenta principalmente en niños, provoca una mortalidad importante, y causa lesiones graves permanentes en el cerebro en el 25 % de los supervivientes. En los adultos la encefalopatía es rara, y por lo común resulta del consumo ilícito de licor contaminado con Pb. La instalación de la encefalopatía se manifiesta por la aparición de ataxia, vómito persistente, letargia y estupor intermitentes. Posteriormente aparecen convulsiones, manía y coma.

La neuritis periférica, con parálisis de los músculos sujetos a mayor trabajo, es rara en niños.

La anemia probablemente es debida a un aumento de la fragilidad de los eritrocitos y a un defecto en la maduración celular.

En pacientes cuya higiene bucal es deficiente, se observa una "línea de sulfuro de plomo", de color negro, a lo largo de los bordes de la encía. Esta no aparece en personas que han perdido la dentadura y es rara en niños.

En niños con niveles elevados de Pb en la dentina, se ha encontrado deterioro de la conducta neuropsicológica y escolar. La conducta escolar no adaptativa aumenta en proporción a la concentración de Pb en la dentina.

2.4.9.4.- CARIES DENTAL EN EL HOMBRE.

Un exceso de Pb en el ambiente ha sido asociado, durante los últimos años, con un aumento en la incidencia de caries.

La concentración de Pb, así como de otros elementos

(flúor, molibdeno, selenio, etc) varían de sitio en sitio de acuerdo con las diferencias en las condiciones del suelo. La acumulación de estos elementos en el suelo se refleja en la composición de los alimentos cultivados en la localidad y éste puede estar asociado con diferencias en la prevalencia de la caries dental.

Brudevold y Steadman (1956)¹² notan que el Pb está presente, en condiciones normales, en pequeña cantidad, en el diente, pero en aquel tiempo no se sabía si el Pb encontrado en el diente había sido incorporado durante la formación del mismo o depositado después de la erupción. Tampoco se conocía si el Pb del diente influía en el desarrollo de la caries. Encontraron un incremento en la concentración de Pb en la superficie del esmalte completamente formado del diente no erupcionado, pero la concentración era menor que en el esmalte del diente erupcionado. La concentración del Pb se incrementaba con la edad.

Altshuler y col (1962)¹³ notan que el diente era mucho más fácilmente disponible para biopsia que el hueso, y los investigadores lo usaron como un índice para estudiar la concentración de Pb del cuerpo. Ellos analizaron 82 dientes deciduales de niños normales, 18 dientes deci

duales de niños que habían muerto por envenenamiento por Pb y 15 dientes de niños que habían sobrevivido al envenenamiento. El Pb contenido en los controles señalaba una línea rosa en el diente poco después de la erupción y la concentración de Pb era mayor en los dientes de los supervivientes y aún mayor en los de los niños muertos. Steenhont y Pomris (1981)³⁴ encontraron además que la concentración de Pb en dientes permanentes aumenta linealmente con la edad. Tabla XVIII.

Barnes y Colleagues (1969, 1970)³¹ observaron que el Pb del suelo parece estar directamente relacionado con un incremento en la caries dental en Papua-Nueva Guinea.

Anderson y col (1976)³² investigan los posibles efectos del Pb examinando la prevalencia de caries dental en niñas de 12 años residentes en Tamar Valley en el Oeste de Inglaterra. El Tamar Valley es un área vieja de minería de metal, caracterizada por la difusión de la contaminación de metales pesados.

Los resultados revelaron una reducción en la caries asociadas con el área mineralizada, con excepción de una parte, la Bere Peninsula, donde los niños tenían una elevada prevalencia de caries. La Bere Peninsula era

TABLA XVIII

Concentración de Plomo en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA ± DS</u>	<u>RANGO</u>
Losee y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espec. masas	3.1	0.16
Darvas y Ritchey (1974)	173	10-90	Est. Unidos	Act. neutrones	180.7	0.9
Losee y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espec. emisión	19.2	10.7
Curson y col. (1975)	36	11	E.Unidos/N.Zel.	Espec. masas	5.5	0.9
Attramadal y Jonsen (1978)	26	Ancian.	Noruega	Voltametría	5	1-140
Oehse y Lund (1978)	8	< 20	Noruega	Voltametría	3	1.8-4.9
Curson y Crocker (1978)	335	10-20	E.Unidos/N.Zel.	Espec. masas	19.6	0-156
Malik y Franklin (1974)	7		, Inglaterra		34.2	24.5-41.7

Concentración de Plomo en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION ppm</u>
Shapiro (1972)	Total	--	Est. Unidos	38
Stack y col. (1976)	Total	4	Fetal	31
			Reino Unido	
				Ext. 235 ppm // Int. 25 ppm

TABLA XVIII (Cont.)

Concentración de Plomo en dentina de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPm</u>
Steadman y col. (1959)	12/23	--	Est. Unidos	37
Steadman y col. (1959)	12/23	--	Est. Unidos	60
Shapiro (1972)	--	--	Est. Unidos	52
Shapiro (1972)	--	--	Est. Unidos	43
Malik y Prelin (1974)	7	--	Reino Unido	33
Derise y Ritchey (1974)	175	10-90	Est. Unidos	43

Concentración de Plomo en dentina del diente primario

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>METODO</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Shapiro (1972)	9	Voltametría	Est. Unidos	55
	20	Voltametría	Est. Unidos	17
	5	Voltametría	Islandia	5
Shapiro (1973)	--	Voltametría	Est. Unidos	27

Concentración de Plomo en dentina del diente primario humano (Cont.)

<u>AUTOR</u>	<u>Nº</u>	<u>METODO</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION</u>
Needleman (1974)	174	Voltametría	Est. Unidos	198
	304	Voltametría	Est. Unidos	2
	71	Voltametría	Est. Unidos	136
De la Burde y Shapiro (1975)	32	Voltametría	Est. Unidos	195
	36	Voltametría	Est. Unidos	103
Fosse y Berg Justensen (1978)	2233	Abs. atómica	Noruega	3

la principal productora y refinería de mineral de Pb en el siglo XIX y allí los suelos estaban contaminados por Pb. Posteriormente, Davies (1978)⁴⁵ demostró que los suelos de huerta en esta misma área también estaban contaminados por Pb y los niveles elevados de metal se reflejaban en la composición de las patatas que se cosechaban en la zona. Un estudio similar se realizó en el Oeste de Wales, en el distrito mineral de Pb donde los suelos estaban contaminados.

La prevalencia de caries dental en niños de 12 años era significativamente más alta en los residentes de las áreas contaminadas. En contraste, un estudio similar realizado en Somerset, en un área donde existen los más altos niveles de Cd en suelo y donde estos también estaban contaminados por Pb, no se encontraron diferencias estadísticas en la salud dental entre los niños de 12 a 15 años residentes en la ciudad afectada comparada con un área vecina no contaminada.

2.4.9.5.- CRIES EN ANIMALES.

Notas primitivas sobre caries dental en gatos intoxicados con Pb sugieren que el mismo puede aumentar la caries dental en animales experimentales (Aub y col, 1925)⁴⁷.

Wisotzky y Hein (1958)³⁷¹ observaron un efecto cariogénico del Pb en machos, pero no en hembras de hamster.

2.4.9.6.- MECANISMO DE ACCION.

Se han descrito variaciones en la concentración de Pb en los dientes, según diferentes parámetros:

I. Tipo de dientes:

Los niveles de Pb en los dientes, disminuye de los anteriores a los posteriores (incisivos a molares) de acuerdo con la mayor parte de los investigadores (Mackie y col,²²⁰ 1977; Proud,²⁸⁴ 1976; Lockeretz, 1975; Fosse y Berg-Justesen, 1978)⁴⁴⁵.

Cuando los mismos 4 dientes de un niño han sido analizados (por ej.: los 4 caninos) se ha encontrado que 2 de ellos tienden a concentraciones altas y los otros 2 a concentraciones bajas de Pb. Posiblemente esto está relacionado a una observación realizada por Proud (1976)²⁸⁴ y es que los dientes del maxilar superior muestran concentraciones más altas de Pb que los del maxilar inferior.

II. Edad.

Han sido varios los autores que han mostrado un aumento de la concentración de Pb en los dientes en relación con la edad, aproximadamente 1 ppm/año.

Así, en un trabajo de Holtzman y col (1969)¹⁵⁷ se muestra que en dientes caducos de niños de 4-6 años de edad, la concentración de Pb era de 6.3 ppm, mientras que en adultos de 24 a 64 años, la concentración oscilaba entre 23.0 y 9.2 ppm. Estas diferencias fueron menos marcadas en un estudio de Storozheva (1963)³⁴³ donde fueron encontrados valores de 7 y 4 ppm respectivamente para dientes caducos de niños de 5 a 10 años de edad y 11 a 15 años, mientras que para los dientes permanentes de adultos de 40 años encontró una media de 15 ppm.

III. Variaciones geográficas.

La mayor evidencia hasta ahora disponible de la variación en una nación de Pb en los dientes, lo muestra el trabajo realizado por Fosse y Berg Justesen (1978)¹⁴⁵, donde analizan la dentina de 2233 dientes primarios en Noruega mediante espectrofotometría de absorción atómica. Encuentran una media de 3.15 ppm, con valores máximos de 10 ppm (más de tres veces la concentración media de Pb).

IV. Efectos del ambiente urbano frente al suburbano.

Varios han sido los trabajos que han prestado especial atención a estudiar las diferencias existentes entre ambientes urbanos y suburbanos.

Lockeretz (1975) muestra que los niveles de Pb en St. Louis (Estados Unidos), en dientes, eran de 14.3 ppm en un distrito urbano con alto riesgo de contaminación por Pb, en contraste con 9.5 ppm en áreas suburbanas de bajo riesgo.

Needleman y col (1972)²⁴² realizaron un estudio similar en Philadelphia (Estados Unidos) mostrando una relación quintuple entre niveles de Pb en dientes urbanos (51 ppm) y suburbanos (11 ppm).

Los niveles de Pb en dientes eran dos veces más altos en niños que vivían en alojamientos viejos, en contraste con los que siempre habían vivido en casas nuevas (Moore y col. 1980).²⁴³

Un estudio similar realizado por Fergusson y col (1980)²⁴⁴ encontraron una concentración media de Pb de 4.8 ppm en dientes primarios de niños que vivían en casas

construidas después de 1940 y localizadas en áreas no industriales, frente a una concentración de 6.7 ppm cuando la vivienda era anterior a 1940 o los dadores vivían en zona industrial.

V. Hallazgos arqueológicos.

Han sido varios los autores que han dedicado sus estudios a analizar especímenes de dientes enterrados hace varias centurias, concluyendo que las concentraciones de Pb encontradas en los dientes de esqueletos sean probablemente representativas de lo que se presente durante la vida, y esto es, en general, más bajo que en poblaciones contemporáneas. En el caso de encontrar altos valores de Pb en estos dientes, hay razones para implicar al ambiente de vida más que al ambiente del cementerio.

VI. Modificación de la solubilidad del esmalte.

Ha sido mostrado por varios investigadores que la solubilidad del esmalte es reducida después de la exposición a sales de Pb. Sin embargo, aplicaciones tópicas de sales de Pb en grupos de voluntarios con el fin de inhibir el proceso de la caries no han dado resultados favorables.

2.4.9.7.- ENFERMEDAD PERIODONTAL.

Las líneas de Pb en las encías en pueblos expuestos a una ingestión excesiva de éste metal, es algo ya conocido. Danilevski y Gitina (1970)⁸² encontraron que niveles de Pb en raíces fueron significativamente más altos en dientes con enfermedad periodontal en trabajadores en contacto con Pb que en dientes afectados de otro tipo de trabajadores de la misma comunidad. Kobylanske y col (1966)⁸³, no encuentran mayor prevalencia de caries en trabajadores de factorías de baterías de Pb; sin embargo hallan cambios patológicos en las encías de todos los trabajadores estudiados.

Altos niveles de Pb en dientes ha sido asociado con aumento en la incidencia de enfermedad periodontal, pero no relacionado con certeza con la caries dental.

2.4.10.- CADMIO (Cd)

2.4.10.1.- GENERALIDADES.

La presencia de Cd en los minerales fué considerada hasta 1930 como una desventaja, debido a las pocas aplicaciones que dicho metal (conocido desde 1817) tenía. Posteriormente se descubrió una aplicación de este metal en distintos recubrimientos metálicos, fundamentalmente en la industria del automóvil.

El Cd es un metal relativamente raro en la corteza terrestre, 0.15 ppm. Sus principales fuentes industriales son los minerales de zinc y plomo, considerándose al Cd, por tanto, como un subproducto de la metalurgia de ambos minerales. Es un metal blanco azulado, blando, muy dúctil y maleable.

En pequeñas concentraciones se encuentra presente en todos los seres vivos, aunque aparentemente no ejerce ninguna función biológica útil. Por ser un metal de muy lenta eliminación, se acumula con la edad, de modo que un adulto puede llegar a contener 30 mg de Cd concentrado principalmente en hígado y riñón.

Las industrias relacionadas con estas actividades, pueden lanzar a la atmósfera partículas de Cd.

A pesar de las investigaciones realizadas en los últimos años, no se conoce con exactitud el proceso de transferencia de Cd entre las distintas partes del ecosistema, ni la forma en que se encuentra en la atmósfera, aunque se supone que la mayor parte estará como óxido.

El Cd emitido a la atmósfera puede, dependiendo del tamaño de las partículas, mantenerse en suspensión o bien depositarse en suelos o agua. El Cd presente en las aguas da lugar a un aumento de su concentración, tanto en los distintos animales que tienen en ella su medio de vida, como en los suelos y productos agrarios regados con ella.

En la Tabla XIX se expresa la concentración de Cd en distintos productos alimenticios, observándose la apreciable aportación de algunos de ellos como cereales, lácteos y carne, fundamentalmente riñones y patés. El tabaco contiene 0.5 - 2 µg Cd/cigarrillo, inhalándose aproximadamente el 10 %

TABLA XIX

Concentración de Cd en distintos alimentos

<u>Producto</u>	<u>ppm</u>
Pan	0.03 - 0.050
Tomate	0.020 - 0.040
Zanahorias	0.016 - 0.080
Manzanas	0.005 - 0.027
Peras	0.010 - 0.013
Plátanos	0.010 - 0.030
Fresas	0.030 - 0.035
Uvas	0.035 - 0.111
Naranja	0.010 - 0.020
Leche	0.010 - 0.075
Huevos	0.020 - 0.040
Harina de trigo	0.020 - 0.070
Arroz	0.040
Cereales	0.003
Carnes	0.030

La reglamentación Técnico Sanitaria y la Instrucción del Consejo de la CEE para calidad de aguas de consumo humano, lo introducen en el apartado de componentes

tóxicos, admitiendo una concentración tolerable o máxima admisible de 5 µg/L.

2..4.10.2.- METABOLISMO.

El cuerpo humano expuesto al Cd durante largos periodos de tiempo lo absorbe y retiene en cantidad considerable.

Las dos principales vías de absorción de Cd son la respiratoria y la digestiva, aunque también puede absorberse a través de la piel, en caso de contacto con sus disoluciones.

Aunque la absorción no es conocida con exactitud en relación con el Cd ingerido o inhalado, y existen pocos datos sobre personas, observaciones en fumadores indican niveles de absorción del 25 - 50 %. La absorción por vía digestiva puede cifrarse en torno al 2 % (animales) y 6 % (personas) del Cd ingerido, aunque puede aumentar considerablemente (hasta el 10 %) en determinadas condiciones como son, bajo nivel de calcio y/o proteínas, en la dieta alimenticia.

Después de su absorción el Cd es transportado por

la sangre, ligado principalmente a los glóbulos rojos y la albúmina. Se distribuye, aproximadamente el 50- % de la carga corporal total se encuentra en el hígado y el riñón, los que contienen además una proteína de bajo peso molecular denominada metalotioneína por su gran afinidad por metales como el Cd y cinc. Esta proteína de bajo peso molecular puede ser inducida por exposición al Cd y la altas concentraciones de ésta proteína ligadora de metales puede servir de protección impidiendo la interacción del Cd con otras macromoléculas funcionales.

La vida media del Cd en el organismo es de 10 a 30 años, y de éste modo con la exposición continua las concentraciones de metal en los tejidos aumentan durante toda la vida. El Cd es, por su vida media biológica extraordinariamente prolongada, el veneno ambiental más propenso a ser acumulado. Después de una única inyección por vía intravenosa de Cd en animales de laboratorio, la vía biliar de excreción es cuantitativamente más importante que la vía urinaria.

Después de múltiples exposiciones, la excreción biliar de Cd está casi abolida por su unión a la metalotioneína. En general, la eliminación del metal por las heces es cuantitativamente más importante que la urinaria,

y ésta última solo adquiere significación cuando se ha producido un alto grado de nefrotoxicidad.

2.4.10.3.- EFECTOS SOBRE LA SALUD.

El Cd constituye un problema muy serio para la salud por su tendencia a acumularse en el cuerpo humano. Es evidente que la exposición a éste metal en las industrias que lo manufacturan o en el medio ambiente en general, produce serias intoxicaciones en el cuerpo humano, cuyas manifestaciones pueden presentar varias formas.

En Fuchu, Japón, poco después de la segunda guerra mundial, muchas personas, en su mayoría mujeres multiparas, se quejaron de dolores reumáticos y miálgicos; la enfermedad se llamó itai-itai (ouch-ouch). Se determinó que el Cd del arroz tenía un papel etiológico. La fuente del metal era el efluente de una planta de procesamiento de plomo y cinc.

Los efectos tóxicos de la exposición crónica de Cd difieren algo según la vía de exposición. El riñón es afectado después de la exposición pulmonar o gastrointestinal. Cuando la concentración de Cd en el riñón al-

canza un nivel de 200 $\mu\text{g/g}$, se produce daño renal. Es probable que la unión del metal a la metalotioneína proteja al órgano cuando las concentraciones son menores. Hay proteinuria por daño tubular proximal. En casos más graves también hay lesión glomerular con disminución del filtrado, aminoaciduria y glucosuria.

Las alteraciones pulmonares aparecen solamente después de la exposición por inhalación. Hay pérdida de la capacidad ventilatoria con aumento del volumen pulmonar residual. La enfermedad presenta los rasgos cardinales del enfisema. La patogenia de la fibrosis pulmonar y el enfisema producidos por el Cd no se conocen bien, pero el Cd inhibe específicamente la α_1 antitripsina plasmática.

La posibilidad de que el Cd produzca enfermedad cardiovascular, especialmente hipertensión, ha sido objeto de numerosos estudios en los últimos años. El estudio inicial fué epidemiológico. Se comprobó que personas que morían por hipertensión tenían concentraciones mucho mayores de Cd y mayor proporción Cd - Zn en los riñones que los que morían por otras causas. Se ha observado hipertensión inducida por Cd en ratas hembras después de la exposición prolongada al metal en el agua que beben

(Kopp y col, 1982). Este hallazgo no ha sido uniforme en otros laboratorios. La hipertensión no es prominente en el envenenamiento industrial por Cd y todavía no ha sido aclarado si éste metal tiene algún efecto hipertensivo.

Otros efectos observados por exposiciones prolongadas son anemia, alteraciones hepáticas, osteomalacia, al parecer por interferencia en la regulación renal del balance del calcio y el fosfato, aumento del riesgo de carcinoma de próstata, habiéndose comprobado en animales, el aumento de tumores malignos en la zona en que se había inyectado Cd.

2.4.10.4.- CRIES EN EL HOMBRE.

La literatura revisada muestra pocos estudios que relacionen los efectos del Cd sobre la caries dental en el hombre.

Hardy y Skinner (1947)¹⁴⁵ presentaron cinco casos de envenenamiento crónico de Cd en trabajadores industriales, relacionando el mal estado de los dientes con el tiempo de exposición al Cd.

Kobylanska y col. (1968)¹⁴⁶ informan pobre higiene o-

ral y caries activa en 40 % de los trabajadores de una factoría de baterías donde era procesado el Cd. Gran parte de ellos presentan decoloración característica de sus dientes en el margen cervical que consisten en manchas doradas.

Curzon y col. (1977)⁴²⁷ determinan la concentración de Cd en más de 300 muestras de esmalte por espectrofotometría de masas, mostrando una alta concentración de Cd (más de 20 veces) en esmalte de premolares de individuos que viven en áreas de alta prevalencia de caries en relación con las de baja caries. Los autores concluyen que existe una relación positiva, no siendo posible excluir la existencia de otros metales. Tabla XX.

2.4.10.5.- CARIES EN ANIMALES.

Son varios los autores que administran Cd a ratas después del destete, encontrando un incremento en las caries (Ginn y Volker,⁴²⁷ 1944; Leicester,⁴⁹³ 1946) encontrando lo mismo con hamster (Wisotzky y Hein,¹⁷⁹ 1958).

Tamura y Moriya (1973)³⁷⁰ administran subcutáneamente Cd a ratas antes del destete, encontrando un aumento considerable de caries.

TABLA IX

Concentración de Cadmio en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>NP</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA ± DS</u>	<u>RANGO</u>
Lundberg y col. (1965a)	15	14-25	Est. Unidos	Act. neutrones	<1x10	
Loose y col. (1974a)	56	<20	Est. Unidos	Espec. masas	0.99	0.03-6.7
Loose y col. (1974c)	93	<20	Est. Unidos	Absorc. atómica	14.9	0.4-268
Curson y col (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espec. masas	3.3	0.59
Attrasadal y Joneen (1977)	26	Ancian.	Noruega	Voltametría	0.2	0.4
Curson y Spector (1977)	335	9-20	Est. Unidos	Espec. masas	1.86	<0.03-27
Oehme y Lund (1978)	8	<20	Noruega	Voltametría	0.04	16.2
Shearer y col. (1980)	10	11-22	Est. Unidos	Absorc. atómica	1.09	1.87

Concentración de Cadmio en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>no</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Stack y col. (1976)	Total	4	Fetal	Reino Unido	2

Shearer y col (1980)³²⁶, administran a ratas $CdCl_2$ junto con flúor, encontrando un aumento importante en la caries, así como anulación de los efectos del flúor. Los autores anotan la importancia de que esta ingestión de Cd se realice al inicio de la vida postnatal (entre el 3 y el 19 día de vida). La concentración de Cd en el esmalte fué mucho mayor. Cuando el Cd se suministra después del destete de las ratas, el efecto sobre la caries no es apreciable.

2.4.10.6.- MECANISMO DE ACCION.

Actualmente se duda si el Cd, a concentraciones no superiores a las normales, tiene un efecto sobre la estructura de los dientes durante el desarrollo. La mineralización puede ser afectada y la formación del cristal del apatito modificada como mostraron Bird y Thomas (1979)³⁰, así como cambios morfológicos en el cristal de fosfato dicálcico dihidratado (brushita) han sido introducidos por la presencia de Cd y otros iones (Legeros y col, 1978)¹⁷². La solubilidad del esmalte fué reducida ligeramente en respuesta al tratamiento con soluciones de Cd (Manly y Bibby, 1949)²²⁶⁻²²⁷.

De cualquier forma, un posible papel del Cd en la

caries dental aún permanece oscuro y debería ser estudiado adecuadamente. Se conoce que el Cd tiene un papel tóxico determinante en el metabolismo animal, pudiendo ser que éste elemento altere la susceptibilidad a la caries dental. Por otro lado, la acción del Cd es compleja, interaccionando con otros elementos.

Parizek y col (1974)²¹⁵ sugieren que el Cd reemplaza al cobre, cinc y selenio en sistemas enzimáticos. En estudios sobre metales traza en el conjunto del esmalte humano, Curzon y Crocker (1978)²¹ señalan interacciones del Cd con el cobre, manganeso, plomo y selenio con variaciones en la caries dental.

2.4.11.- SILICE (SiO_2).

2.4.11.1.- GENERALIDADES.

El silicio es un metaloide tetravalente que existe en estado amorfo, grafitoso y cristalizado. Su símbolo es Si, y su peso atómico 28,3. No existe libre, encontrándose muy difundido en la naturaleza formando compuestos, pudiendo decir, que salvo las calizas y dolomías, todas las rocas contienen sílice. El óxido de silicio o sílice (SiO_2), es un elemento muy abundante en la corteza terrestre, con unos valores medios de $28,2 \cdot 10^4$ ppm, siendo el segundo elemento más abundante después del oxígeno. Se usa especialmente en la fabricación del vidrio.

La Reglamentación Técnico Sanitaria (R.D. 1423/1972)¹⁸ sobre calidad de aguas de consumo humano sitúa a la sílice en la columna de tolerables haciendo notar que el tratamiento de las aguas no debe aumentar el contenido en la misma.

2.4.11.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

Se considera al SiO_2 elemento esencial para los animales y posiblemente para el hombre. Los requerimientos



diarios no causan problemas, ya que el SiO_2 es muy abundante. Masironi manifiesta que se ha hecho un hallazgo interesante en Inglaterra y Finlandia en cuanto al efecto beneficioso que ejerce la sílice en relación con la enfermedad coronaria, manifestando que se ha encontrado que 17 mg/L en agua de bebida se manifiesta en niveles bajos de enfermedad, aumentando estos niveles en áreas donde las aguas sólo tienen concentraciones del orden de 7 mg/L.

El silicio forma parte de numerosos polisacáridos y parece contribuir a la estructura del tejido conjuntivo, sirviendo como puente en las cadenas de polisacáridos, o bien uniendo a éstos con las proteínas. La inhalación de partículas finas de cristales libres de sílice produce inflamación pulmonar,, formación de granulomas y fibrosis crónica (silicosis).

2.4.11.3.- CRIES EN EL HOMBRE Y EN LOS ANIMMALES.

Son muchos los estudios que relacionan el SiO_2 como un material de restauración. Sin embargo hay pocos que relacionen al SiO_2 con la enfermedad dental.

Boyers y col.³⁴ 1963 utilizan aceite de silicona, tó-

picamente con un cepillo de dientes sobre dientes de ratas susceptibles de caries, no encontrando por este método ningún efecto. Sin embargo, cuando el mismo autor añade aceite de sílice a una dieta cariogénica, a un nivel de 10 % o 20 %, se encontró un aumento significativo en las caries. Estos hallazgos sugieren que la incorporación de altas concentraciones de SiO_2 en la superficie del esmalte lo hagan más susceptible a la caries dental. Es posible teorizar que un apatito rico en SiO_2 estará desorganizado y con una estructura pobre, la cual presumiblemente será más susceptible a la disolución. Sin embargo esto no ha sido comprobado aún.

Levy y Koritzer (1976) estudiaron a los nativos que viven en el desierto de Kalahari que muestran una alta resistencia a la caries. La concentración de SiO_2 procedente de la arena es muy elevada, la dieta es presumiblemente baja en carbohidratos refinados. Los autores mostraron una relación lineal entre el SiO_2 y la concentración de flúor en el esmalte.

La identificación de SiO_2 en el esmalte es difícil, ya que la contaminación es un serio problema. Todos los resultados sobre estos datos no son enteramente seguros. En la mayor parte de los casos los dientes para análisis

deben ser limpiados de la placa orgánica y otros residuos que se encuentran en la superficie, y esto se realiza usualmente con piedra pómez u otro abrasivo basado en el SiO_2 . Los datos sobre el SiO_2 en el esmalte muestran que el elemento está presente en más alta concentración que la mayoría de los otros elementos traza. Tabla XXI. Si el SiO_2 es un factor importante en la calcificación, no causará sorpresa hallar altos niveles de SiO_2 en el esmalte. El papel que éste elemento juega en la química del esmalte es aún desconocido.

Dos estudios de Losee y col.²⁰⁴⁻²⁰⁵ en 1974 a 1974c dan valores medios de 243 ppm y 136 ppm respectivamente. Las variaciones entre las muestras eran altas, 100 a 450 ppm y 26 a 1155 ppm. Steadman y col.³⁴⁰ 1959, incluyen análisis de SiO_2 en dientes de ancianos de la India, encontrando concentraciones de 15 a 33 ppm. Sin embargo, el número de dientes analizado era relativamente pequeño.

Por otra parte, la concentración de SiO_2 en la capa externa parece más baja (alrededor de 40 ppm) que en el esmalte total (190 ppm).

La investigación del SiO_2 como revestimiento sobre la superficie del esmalte, ha atraído la atención. Es

TABLA XXI

Concentración de Silice en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA</u>	<u>DS</u>	<u>RANGO</u>
Losee y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espec. masas	243	18	100-450
Losee y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espec. emisión	136	20.4	26-1155
Steadman y col. (1959)	12	Ancian.	Est. Unidos	Espec. emisión	33		

Concentración de Silice en esmalte de diente primario humano.

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Cutress (1972)	Superficial	18	9-13	Nueva Zelanda	2

Concentración de Silice en dentina de diente permanente humano

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Steadman y col (1959)	12	--	Est. Unidos	860
	23	--	Est. Unidos	37

presumible que este revestimiento pueda ser producido con compuestos de SiO_2 y usado para mejorar la ingestión y retención del flúor en la superficie del esmalte. Usando esta propuesta, Kohlehamainen y Kerosuo (1979)¹⁷¹ muestran un barniz de uretano conteniendo fluoruro de silice. Los resultados muestran que después de un año no fué estadísticamente significativa la diferencia entre la superficie de los dientes tratada y la del control. Los autores concluyen que la aplicación del barniz proporciona poca o ninguna mejora que la simple aplicación de flúor tópico.

2.4.12.- ZINC (Zn)

2.4.12.1.- GENERALIDADES.

Próximo al hierro, el Zn es el elemento traza más abundante en humanos y animales. El contenido corporal promedio de este elemento en el hombre adulto varía de 1.4 a 2.3 g, los cuales son aproximadamente la mitad de la cantidad de hierro, 10 a 15 veces más que el cobre, y 100 veces más que el manganeso. Se le conoce como nutriente esencial desde 1934. En la corteza terrestre hay 65 ppm.

2.4.12.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

El Zn se encuentra distribuido ampliamente por todo el cuerpo según se indica en la Tabla siguiente: En el plasma 1/3 parte está fijada de modo laxo a la albúmina y aproximadamente 2/3 partes están fijadas de modo firme a las globulinas. Los niveles plasmáticos guardan relación directa con el ingreso dietético.

Tabla XXII

Concentración de Zn en tejidos humanos.

Hueso	66 mg/g	Cerebro	13 mg/g
Corazón	27 mg/g	Riñón	55 mg/g
Hígado	55 mg/g	Pulmón	15 mg/g
Músculo	54 mg/g	Próstata	102 mg/g
Bazo	19 mg/g	Testículos	17 mg/g
Esmalte	231 mg/g p.s	Dentina	173 mg/g p.s

Datos de Tipton y Cook³⁵⁵; Losee y col.²⁰⁴ 1974;
Retief y col.²¹⁷ 1971.

Se ha demostrado que el Zn es indispensable para el crecimiento, desarrollo y el funcionamiento normal de todas las formas de vida. Es un componente esencial de diversas enzimas hepáticas, pancreáticas y de otros órganos y su importancia en la síntesis protéica puede apreciarse sobre la base de que ambas polimerasas del DNA y del RNA son metaloenzimas que contienen Zn.

El Zn también forma parte de la anhidrasa carbónica que existe en concentraciones muy elevadas en los

glóbulos rojos, también en mucosa gastrointestinal, en los túbulos del riñón y en las células epiteliales de diversas glándulas del cuerpo. Así pues, el Zn en pequeñas cantidades es necesario para diversas reacciones relacionadas con el metabolismo del dióxido de carbono (CO_2).

Los requerimientos mínimos diarios, alrededor de 15 mg para un adulto, aumentando a 20 y 25 mg en mujeres embarazadas y lactantes, son provistos con facilidad por la mayoría de las dietas, ya que el Zn está muy distribuido en los alimentos, particularmente en la carne, mariscos, hígado, gelatina, pan, cereales, lentejas, frijoles y arroz.

El Zn de la dieta se absorbe principalmente en el intestino delgado.

Muchos factores dietéticos pueden interferir en la absorción del Zn. Altos niveles de cobre reducen la absorción del Zn (Evans y col. 1974)⁴⁰⁷ y viceversa (Van Campen y col. 1967)³⁴⁴. De igual forma, los iones divalentes como el calcio, hierro, cadmio y cromo pueden actuar como antagonistas del Zn, presumiblemente compitiendo con él en los sitios de absorción (Underwood, 1977)³⁶³. El áci-

do fítico de la dieta une firmemente al Zn y limita su absorción, causando en ésta forma deficiencia del metal.

Después de absorbido el Zn es transportado al hígado y eliminado la mayor parte por las heces.

La Reglamentación Técnica Sanitaria para calidad de agua de consumo humano, cita al Zn en el apartado de componentes no deseables, dando valores como orientadores de calidad de 100 $\mu\text{g/L}$ y tolerables de 5000 $\mu\text{g/L}$.

La Instrucción del Consejo de las Comunidades Europeas para calidad de aguas de consumo humano, da como valor patrón 100 $\mu\text{g/L}$ a la salida de las instalaciones de bombeo y/o de preparación y sus anejos y de 5000 $\mu\text{g/L}$ después de 12 horas de almacenamiento en la tubería y en el punto de suministro al consumidor.

2.4.2.3.- DEFICIENCIAS DE ZINC.

La deficiencia espontánea o experimental de Zn en animales, produce anorexia, retraso del crecimiento, atrofia gonadal, dermatitis hiperqueratósica, pérdida de pelo, paraqueratosis de la lengua y el esófago, diarrea, hipoplasia tímica y deterioro de la inmunidad. Dos sín-

dromes humanos muestran las características de la deficiencia de Zn observada en animales. Se ha descrito en niños iraníes y egipcios de áreas rurales cuya dieta consiste principalmente en pan y frijoles, y que casi está exenta de proteínas animales, un síndrome que consiste en enanismo hipogonadal, y que en ocasiones coincide con hepatoesplenomegalia, anemia y geofagia (Prasad y col. 1961 - 1963). Estos niños ²⁷⁷ tienen baja la concentración de Zn en plasma, en glóbulos rojos y en el pelo, y la actividad de la fosfatasa alcalina sérica reducida, una enzima dependiente del Zn. La complementación bucal con Zn aumenta el crecimiento y maduración sexual más de lo que se observa, solamente con la administración de una dieta adecuada. Sin embargo, la anemia mejora cuando se corrige la deficiencia concomitante de hierro.

En un estudio realizado en USA en una pequeña proporción de niños mayores de 4 años, se encontró un status de Zn bajo, asociado a escaso apetito, crecimiento deficiente y sentido del gusto alterado (hipogeusia). Con suplemento de Zn el apetito mejoró, el sentido del gusto se normalizó y se recuperó el crecimiento. Puede haber sido responsable un consumo elevado de leche pobre en Zn. No hay publicaciones de síntomas dentales.

2.4.12.4.- CRIES EN EL HOMBRE.

Son pocos los estudios que encuentran una relación clara entre el Zn y la caries dental en el hombre, siendo entre ellos contradictorios.

Khrosh (1966)¹⁷⁶ informó que la administración diaria de 3 mg de $ZnSO_4$ durante 3 meses dos veces al año cada 3 años produce una disminución en la frecuencia de caries. Poco después Curzon y col (1970)⁶⁹ indican que el Zn, junto con cobre y plomo, están asociados con el aumento de la caries.

Helle y col (1977a)¹⁵⁰ intentaron relacionar nueve macro y microminerales en agua de bebida con la caries dental, encontrando una correlación negativa para el Zn. Posteriormente, en otro trabajo de estos mismos autores en Finlandia que correlacionan la composición macro y micromineral del diente de distintas áreas geográficas con la caries dental, indican que la concentración de Zn en la dentina tiene una correlación positiva con la caries dental. La contradicción de estos dos trabajos realizados por los mismos investigadores lo explican por la alta concentración de fluoruro en el agua de bebida, lo cual puede ser solo responsable de la baja frecuencia de

caries y no necesariamente ser debido a la presencia de Zn y otros elementos traza.

Retief y col (1978)²⁸⁹ revelaron que la concentración de Zn en esmalte era significativamente más alta en grupos de población blanca con alta incidencia de caries en comparación con grupos de población negra con baja incidencia de caries.

2.4.12.5.- CRIES EN ANIMALES.

Hendershot y col (1959)⁴⁵² encuentran que cuando el Zn se da a ratas como versenato de zinc, reduce moderadamente la caries dental. Bates y col (1979)²³ han informado que 220 $\mu\text{g Zn/ml}$ (como ZnSO_4) en agua de bebida de ratas infectadas con estreptococo mutans durante la erupción de los dientes, reduce significativamente el score de la caries dental y este mismo efecto se observó con la aplicación tópica de 500 $\mu\text{g Zn/ml}$ (= 500 ppm)

Fans y col (1980)⁴⁰⁸ estudiaron los efectos de niveles de Zn en la dieta sobre el desarrollo y mineralización del diente y del hueso y sobre la susceptibilidad del diente a la caries dental. Treinta y seis ratas machos destetadas, eran asignadas al azar para alimentar-

las con 4 dietas: 1) Deficiencia de Zn, menos de 1 ppm. 2) 12 ppm de Zn. 3) 36 ppm de Zn y 4) 108 ppm de Zn durante 4 semanas, en las cuales existía retardo de crecimiento junto con otros signos de deficiencia de Zn. Todos los animales fueron después sacrificados.

Los niveles de Zn en hueso y dientes de las ratas con deficiencia de Zn eran menores que aquellos de las ratas alimentadas con suplemento de Zn.

Incrementos en la dieta de Zn, resultaban en mayores niveles de Zn en huesos y dientes, pero los niveles de calcio decrecían. Mayor incidencia de lesiones del esmalte en mandíbula molar eran observadas en ratas alimentadas con dieta deficiente en Zn que en ratas alimentadas por parejas con suplementos de Zn. Además, el efecto de la deficiencia de Zn en caries dental de ratas jóvenes era predominantemente en la superficie lisa del molar. La dieta con Zn puede ser un importante mineral traza en el proceso de la mineralización post-eruptiva del esmalte y puede reducir la susceptibilidad del diente a la caries.

Cerklewski (1981) realizó un estudio cuyo objetivo era determinar la relación entre el contenido de Zn

del diente y la susceptibilidad a la caries dental. Ratas albinas preñadas eran alimentadas con dieta purificada conteniendo 8, 15 ó 30 ppm de Zn durante la gestación y lactancia. El alimento ingerido por el grupo de ratas con bajo contenido en Zn era menor. Al día 20 de lactancia, el cachorro era destetado con alta sucrosa, dieta promotora de caries e inoculación oral con estreptococos mutans. Las madres que consumieron dietas con bajo contenido de Zn exhibían deficiencias de Zn suaves, evidenciadas por la reducción de la ganancia de peso gestacional, y el contenido de Zn en la leche, suero y tibia era comparada con otros grupos. La descendencia sobrevivió. Los cachorros originados del grupo de bajo Zn tenían significativamente menos Zn en esmalte molar y fracciones de dentina comparadas con otros grupos al final del periodo de 30 días de test de caries, pero el Zn en la tibia era esencialmente igual. Esta aparente reducción pre-eruptiva en el contenido de Zn en esmalte y dentina de la descendencia eran asociadas con significativamente mayores caries dental escoriadas en la superficie bucal. Es sugestivo que dietas deficientes en Zn moderadas son suficientes para reducir el contenido pre-eruptivo de Zn contenido en ambos, esmalte y dentina y un incremento de la caries dental.

2.4.12.6.- MECANISMO DE ACCION.

I. Distribución del Zn en los dientes.

La concentración de Zn en la capa superficial del esmalte de dientes humanos es del orden de 430 a 2100 ppm (Brudevold y col. 1963)³⁷ con concentraciones más altas en la capa más superficial. En la dentina, la concentración más alta se encuentra en áreas adyacentes a la pulpa.

En el esmalte, la mayor deposición del Zn ocurre antes de la erupción, y en contraste con el fídor, la deposición posteruptiva parece ser irregular (Brudevold y col. 1963)³⁷. La deposición de Zn en huesos y dientes es un proceso relativamente lento, pero una vez que es incorporado, permanece enlazado por un periodo de tiempo relativamente largo y con un intercambio lento (Orten, 1966).

Las concentraciones medias de Zn en los dientes, tanto en esmalte como en dentina, encontradas por los diferentes autores, se muestran en la tabla XXIII.

No parecen existir diferencias significativas en la concentración de Zn en los dientes con respecto al se

TABLA XXIII

Concentración de Zinc en esmalte de diente permanente humano.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA ±</u>	<u>DS</u>	<u>RANGO</u>
Sörenmark y Samssahl (1961)	15	14-16	Suecia	Act. neutrones	276	106	
Lundberg y col. (1965a)	10	14-25	Suecia	Act. neutrones	215	41	
Ratief y col. (1971)	8	---	Sur Africa	Act. neutrones	263.4	14.8	
Losee y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Abs. Atómica	241.4	12.9	129-1197
Darise y Ritchey (1974)	173	> 10	Est. Unidos	Abs. atómica	185.7	3.8	
Losee y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espec. masas	203	12	42-510
Lakomaa y Rytömaa (1977)	25	< 14	Finlandia	Abs. atómica	126	21	
Oehme y Lund (1978)	8	< 20	Noruega	Voltametría			76-542
Attramadal y Jonsen (1978)	26	Ancian.	Noruega	Voltametría	740		300-1500
Curson y Crocker (1978)	336	10-20	E.Unidos/N.Zel.	Espec. masas	153		9.9-806
Curson y col. (1975)	36	11	Nueva Zelanda	Espec. masas	151.4	14.2	

TABLA XXIII (Cont.)

Concentración de Zinc en esmalte de diente primario humano.

AUTOR	ESMALTE	nº	EDAD	ORIGEN	CONCENTRACION PPm
Cutress (1972)	Superficial	18	9-13	N. Zelanda	181
Stack y col (1976)	Total	4	Fetal	Reino Unido	79
Lakomaa y Rytömaa (1977)	Total	104	< 14	Finlandia	145

Concentración de Zinc en dentina de diente permanente humano

AUTOR	nº	EDAD	ORIGEN	CONCENTRACION PPm
Steadman y col (1959)	12	--	Est. Unidos	2200
	23	--	Est. Unidos	570
Sörenmark y Samsahl (1962a)	15	14-16	Suecia	199
Lundberg y col (1965b)	10	14-25	Suecia	160
Retief y col (1971)	6	--	Sur Africa	173
Derise y Ritchey (1974)	175	10-90	Est. Unidos	175
Lakomaa y Rytömaa	104	--	Finlandia	180

xo, o en los dientes mandibulares frente a los maxilares (Soremark y Sansahl, 1961, 1962). La localización geográfica, variabilidad geológica, ingestión de alimentos, suministro de agua y factores étnicos pueden influenciar la cantidad de Zn depositado en los dientes. Retief y col (1978)²⁷⁷ indican que la concentración de Zn en el esmalte en la población blanca es significativamente más alta que en la población negra de Sur Africa.

Mientras que en los humanos el contenido de Zn en el esmalte es más alto que en la dentina, en animales parece ocurrir lo contrario. Cuando las ratas son alimentadas con dieta controlada conteniendo 47 ppm de Zn, la concentración encontrada en la dentina y esmalte fué de 249 ± 132 ppm y 129 ± 23.5 ppm de Zn respectivamente (Huxley y Leaver, 1966).¹⁶⁰

II. Zinc y microflora oral y placa.

Concentraciones de Zn de 8 a 32 ppm han mostrado tener un efecto antibacteriano. En estudios in vitro donde el estreptococo mutans creció en medios con concentraciones conocidas de diferentes elementos traza, distintas concentraciones conocidas de Zn, como $ZnSO_4$, añadidas, mostraron una depresión en el crecimiento del es-

treptococo mutans (Bates y Navia, 1979)²³. Se sugirió que el Zn puede inhibir el crecimiento por interferencia con el metabolismo de la cisteína.

Oppermann y col (1983) destacan que la formación ácida de la placa dental disminuye ante limpiezas de boca con soluciones de Zn, aluminio y hierro. Afseth y col (1986)⁶ informan que la mínima concentración de Zn capaz de reducir la formación ácida en la placa es de 5.0 mmol de Zn.

Tabla XXIV

Concentración de Zn en placa dental según
diferentes autores.

Puttnam, ¹¹² 1966:	66 ppm
Swift, ¹⁴⁷ 1967:	30 ppm
Hardwick y Martín, ¹⁴⁸ 1967:	80 ppm
Schamschula y col., 1977:	103.5 ± 45.3 ppm
Schamschula y col., ¹⁴⁹ 1978:	120.2 ± 86.5 ppm

2.4.12.7.- ZINC, SALIVA Y GLANDULAS SALIVARES.

Las concentraciones de Zn en saliva humana mezclada, varía grandemente, en el rango de 88.000 mg/ml a 135 mg/ml, como se informa en nueve estudios independientes (Freeland-Graves y col. 1981)¹⁴⁶.

Esta variación puede reflejar la diferencia de los procedimientos de recogida de saliva o procedimientos analíticos. Sin embargo, dos estudios recientes muestran resultados comparables, 266 mg/ml (Greger y Sickles, 1979)¹³² frente a 266 mg/ml (Freeland-Graves y col. 1981)¹⁴⁶. Además, la concentración de Zn en el conjunto de la saliva humana muestra variaciones circadianas, disminuyendo por encima del máximo por la mañana, seguido por un aumento al final de la misma y eventualmente disminuye otra vez al final de la tarde y noche (Snowden y Freeland, 1978).

El efecto de la deficiencia de Zn sobre las glándulas salivares ha recibido una atención muy limitada. Gandor y col. (1981)¹²⁰ muestran que las actividades de la anhidrasa carbónica y la fosfatasa alcalina en glándulas submandibulares, eran reducidas cuando las ratas eran alimentadas durante cuatro semanas con dieta deficiente

en Zn. Sin embargo, permaneció inalterado el contenido de Zn en las glándulas.

Johnson y col (1984)¹⁷² realizaron un estudio para determinar los efectos de la deficiencia de Zn sobre las proteínas salivares de la glándula parótida en ratas. Para ello alimentaron a ratas machos con 40 ppm de Zn y a otro grupo con 0.9 ppm, por un periodo de 4 semanas. Posteriormente la secreción de la saliva de la parótida es recogida y analizada. El grupo con déficit de Zn presentaba retardo del crecimiento del cuerpo, disminución del apetito y significativamente bajas concentraciones de Zn en suero e hígado. El hallazgo más significativo en la saliva de los animales con déficit de Zn era la marcada reducción en prolina (ácido rico en proteínas). La actividad de la glándula parótida secretora, también parecía estar reducida. La composición alterada de las proteínas secretoras salivares asociado con una disminución del flujo, es posible en parte, ser responsable del aumento en la susceptibilidad a la caries dental en ratas con deficiencia de Zn.

2.4.13.- MANGANESO

2.4.13.1.- GENERALIDADES.

Es un elemento traza esencial que ha sido muy estudiado por sus efectos, no sólo sobre el hombre, sino también en los animales domésticos y agrícolas. Sin embargo, el papel del Mn en los procesos de caries no es del todo conocido, aunque hay indicaciones de que puede ser perjudicial y aumentar la incidencia de caries.

El Mn es relativamente abundante en la corteza terrestre (0.085 %). En los tejidos humanos el Mn está ampliamente distribuido pero no se encuentra en gran cantidad en ningún tejido. (Tabla XXV)

2.4.13.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

El Mn contenido en los alimentos es muy variable en relación con su origen y el procesamiento y manipulación de los mismos. Descendiendo en el orden de contenido de Mn el rango de concentración va de 23 a 0.2 ppm para nueces, conjunto de cereales, frutos secos, raíces, vegetales sin hojas, tejidos animales, aves de corral, peces (alimentos de mar) (Underwood, 1977).¹⁶³

Tabla XXV

CONCENTRACION DE MANGANESO EN TEJIDOS HUMANOS

Tejidos	Media+DE	Tejido	Media+DE
Cerebro	0.2 ±0.03	Corazón	0.23 ±
Músculo	0.04±0.0007	Riñón	1.3±0.5
Pulmón	0.2 ±0.03	Hígado	0.5±0.8
Nódulos linf.	1.1 ±0.6	Diente-esmalte	0.59± 0.02
		-dentina	0.43± 0.02

* Concentraciones en ppm

Datos de Underwood³⁶³ 1977; Curzon et al,⁷² 1978; Retief et al²⁴⁶ 1971.

La ingestión diaria es variable, puesto que la misma depende de la dieta y prácticas culturales. En los países que toman té, una proporción considerable diaria de Mn ingerido puede provenir de ésta bebida; el té seco contiene de 350 a 900 ppm (Menlock et al, 1979³⁷³).

Las necesidades diarias de Mn son de 2.0 a 3.0 mg/día.

Sólo se absorbe en intestino un 5 % de la dosis to-

tal ingerida. La excreción se realiza casi totalmente por la pared intestinal. La absorción del Mn puede ser afectada por exceso de calcio, también el hierro y el cobalto compiten con el Mn en los procesos de absorción. La adición de hierro en la dieta de ratas ha demostrado que inhibe la absorción del Mn, e inversamente, una alta ingestión de Mn reduce la absorción de hierro.

El Mn activa ciertas enzimas intracelulares indispensables, entre las cuales se ha identificado a la piruvato carboxilasa mitocondrial y a la superóxido dismutasa en el hígado de pollo. Este metal parece desempeñar un importante papel en la fosforilación oxidativa, el metabolismo de ácidos grasos y la síntesis de proteínas, mucopolisacáridos y colesterol. Aunque en los animales se ha descrito deficiencia experimental de Mn, ésta aún no se conoce en el hombre. La intoxicación por Mn, un riesgo ocupacional en fábricas y minas, induce signos extrapiramidales similares a los observados en la enfermedad de Parkinson.

En la reglamentación técnico sanitaria para el abastecimiento y control de calidad de las aguas potables de consumo público, Real Decreto 18-junio-1982, al Mn lo incluyen dentro del grupo de componentes no deseables, con

un valor como orientador de calidad hasta 20 $\mu\text{g/L}$ de agua y un nivel máximo tolerable hasta 50 $\mu\text{g/L}$ de agua. En la Directiva del Consejo de Europa de 1980, relativa a la calidad de las aguas destinadas al consumo humano, da como nivel guía hasta 20 $\mu\text{g/L}$ y como concentración máxima admisible 50 $\mu\text{g/L}$.

2.4.13.3.- CARIES EN EL HOMBRE.

Los efectos del Mn sobre la caries dental en el hombre no se conocen bien. Existe información que indica que la ingestión aumentada de Mn en el hombre está asociada con altos niveles de caries.

Se encontró una alta prevalencia de caries dental en Colombia. Glass y col.⁴²⁸ 1973, publican un estudio donde identifican una comunidad con una frecuencia de caries sustancialmente más baja que en las ciudades de los alrededores. El examen dental muestra un CAOD medio en una de las ciudades estudiadas (Heliconia) de 5,5 comparada con la ciudad cercana (Don Matías) de 13,9.

Posteriormente múltiples análisis de elementos traza fueron estudiados en suelos y agua mostrando significativas diferencias entre las dos ciudades citadas.

La ciudad con bajos niveles de caries (Heliconia) tenía el agua más dura, lo cual se reflejaba en concentraciones significativamente más altas de calcio y magnesio; el agua que se suministraba era también más alta en molibdeno y vanadio. Por el contrario, el agua de bebida de la ciudad de alta frecuencia en caries (Don Matías), era significativamente más elevada en cobre, hierro, manganeso y titanio. Para los suelos se encontró nuevamente una asociación inversa de caries con calcio y magnesio pero también con plata, cromo, cobre, níquel y estroncio. Asociaciones positivas fueron identificadas con aluminio y Mn. No está claro cuál de estos elementos ejerce el efecto beneficioso o dañino sobre la caries dental.

Existen otros estudios que relacionan altos niveles de Mn en placa y saliva en áreas con alta incidencia de caries (Glass y col. 1975)¹²⁹. Estos mismos autores muestran que la concentración de Mn en el esmalte de un grupo con alta prevalencia en caries fué mayor que en el grupo de baja caries.

2.4.13.4.- CARIES EN ANIMALES.

Beighton²⁷, 1982, determina el efecto del Mn sobre el metabolismo de sucrosa y fructosa por *S. mutans* cepa Ingbritt, y examina la capacidad de éste metal para producir caries dental en ratas libres de microorganismos mono infectadas por dicho estreptococo. Se estudia la influencia del Mn añadido al agua de bebida sobre la caries dental de la rata, el número total de lesiones de caries era significativamente mayor en el grupo con Mn que en el grupo control.

2.4.13.5.- MECANISMO DE ACCION.

La relación del Mn con la caries dental ha sido tan poco estudiado que el mecanismo de acción es puramente especulativo. Aumento de niveles de caries han sido asociados (pero no consistentemente) con el aumento de la concentración de Mn en la saliva, placa y esmalte. Las investigaciones esbozadas anteriormente indican que el Mn puede influir en la incidencia de caries o bien por su presencia en la placa dental o por su incorporación al esmalte. La concentración de Mn en saliva puede servir únicamente como un indicador del Mn total ingerido en la dieta. La Tabla XXVI indica la concentración de Mn

TABLA XXVI

Concentración de Manganeso en esmalte de diente permanente humano según diferentes autores.

AUTOR	nº	EDAD	ORIGEN	MET. ANALISIS	MEDIA	- DS	RANGO
Steadman y col. (1959)	12	Adia.	Est. Unidos	ESpect. emisión	27		
Sörénmark y col. (1961)	15	14-16	Suecia	Activ. neutrones	0.54	0.11	
Lundberg y col. (1965a)	10	14-25	Suecia	Activ. neutrones	1.12	0.48	
Nixon y col. (1966)	13	11-53	Est. Unidos	Activ. neutrones	1.1		0.30-2.01
Battisone y col. (1967)	106	8-30	Est. Unidos	Activ. neutrones	0.6	0.04	0.15-1.16
Retief y col. (1971)	4	--	Sur Africa	Activ. neutrones	0.59	0.04	
Losee y col. (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	0.32	0	0.08-1.1
Losee y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espectr. emisión	3.6	0.93	< 0.6-63
Derise y col. (1974)	173	10-90	Est. Unidos	Absorc. atómica	7.0	0.12	
Curson y col. (1975)	36	11	N. Zelanda	Espect. masas	0.83	0.2	
Lakomaa y col. (1977)	25	< 14	Finlandia	Activ. neutrones	1.42	0.17	
Curson y col. (1978)	336	10-20	Est. Unidos/N. Zel.	Espect. masas	0.6		0-6.7

TABLA XXVI (Cont.)

Concentración de Manganeso en esmalte de diente primario

<u>AUTOR</u>	<u>ESMALTE</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Cutress (1972)	Superficial	18	9-13	N. Zelanda	4
Stack y col (1976)	Total	4	Fetal	Reino Unido	6
Lakomaa y Rytömaa (1977)	Total	104	<14	Finlandia	3

Concentración de Manganeso en dentina de diente permanente humano:

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Steadman y col (1959)	12/23	--	Est. Unidos	60
Steadman y col (1959)	12/23	--	Est. Unidos	31
Lundberg y col (1965)	10	14-25	Est. Unidos	0.6
Battisone y col (1967)	106	8-30	Est. Unidos	0.3
Sörenmark y Sasaahl (1962a)	15	14-16	Suecia	0.2
Retief y col (1971)	6	--	Sur Africa	0.6
Derise y Ritchey (1974)	175	10-90	Est. Unidos	6
Lakomaa y Rytömaa (1977)	104	--	Finlandia	1

encontrada en esmalte dental por los diferentes autores. La presencia de Mn en concentraciones crecientes ejercerá cambios en la placa dental, puesto que numerosos estudios han mostrado que es esencial para el metabolismo bacteriano. Sin embargo, la incorporación de Mn en el esmalte y sus posibles efectos sobre su solubilidad apenas han sido estudiados. La limitada evidencia disponible sugiere que si el Mn aumenta la actividad de la caries es probable que tenga efectos sobre el metabolismo bacteriano.

Efectos sobre bacterias orales.

Estudios in vitro muestran que el Mn estimula al *S. mutans* cepa Ingbritt a producir ácido y polisacáridos intracelulares a partir de glucosa, sucrosa y fructosa (Beighton, 1981¹⁶, 1982¹⁷) sugiriendo que el ritmo de iniciación de la caries pudiera ser incrementado in vivo.

Esta proposición era corroborada por el incremento significativo en los niveles de caries cuando el Mn era adicionado al agua de bebida de ratas infectadas por dicho estreptococo.

Aranha y col.¹⁹, 1982, estudian los efectos de varios

metales traza sobre el crecimiento del s. mutans OMZ176 en un quimicstato y demuestran un efecto significativo, que la adición de Mn a una alta concentración favorece el crecimiento de dicho estreptococo.

Estos resultados indican que el Mn puede deber su efecto promotor de caries a su facilidad para estimular el metabolismo de los carbohidratos por vía estreptococo oral. Esto puede explicar la asociación positiva encontrada entre el aumento de nivel de Mn en placa dental y la caries dental en el estudio de Glass y col.⁽²⁷⁾ 1975.

Efectos sobre el esmalte.

De los análisis de las muestras de esmalte humano no hay evidencia consistente de una correlación entre niveles de Mn en esmalte y la suceptibilidad o resistencia a la caries. En los estudios de Curzon y col.⁽⁷⁴⁾ (1978), el Mn era más alto en muestras de esmalte en áreas de alta frecuencia de caries. Esta misma idea la apoyan otros autores. Hendershot y col.⁽¹⁴³⁾ 1960 muestran un aumento en la incorporación de Mn en el esmalte de animales alimentados con dieta suplementada con Mn.

2.4.14.- YODO. (I)

2.4.14.1.- GENERALIDADES.

La concentración de yodo en la corteza terrestre es de 0.2 ppm. Se le considera un elemento esencial para la vida. Es un elemento halógeno, con brillo metálico, olor peculiar y sabor acre. Peso atómico 126.6. Es soluble en alcohol.

2.4.14.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO

Cerca del 80 % del yodo total presente en el cuerpo se encuentra en el tiroides, la mayor parte como tiroglobulina, que es la forma de almacenarse la hormona tiroidea. Los alimentos marinos son fuentes dietéticas ricas en I. El agua potable proporciona una parte relativamente pequeña del I que se aporta al organismo, concentración que refleja el contenido en I del terreno y que es el que tienen los alimentos cultivados localmente.

Para Masironi (1981)²³¹ el agua puede contribuir significativamente a las necesidades diarias de I, quizás por encima del 20 %

Las necesidades diarias son para los lactantes y niños de 40 a 120 μ g. Para los adultos 150 μ g diarios, siendo las necesidades para las embarazadas 25 μ g más.

La deficiencia de I es la causa más frecuente de bocio eutiroides. La excreción diaria de la glándula tiroidea es aproximadamente 50 μ g de I por día en la forma de tiroxina. Para evitar la deficiencia de I, habrá que tomar una cantidad cada día con los alimentos, cosa que no ocurre en áreas donde el bocio es endémico. Las legislaciones no citan nada acerca de su concentración en el agua.

2.4.14.3.- ENFERMEDAD DENTAL.

Investigaciones sobre aspectos dentales del I se relacionaron inicialmente a su actividad antibacteriana, donde las sales como el iodoformo fueron ampliamente investigadas para su uso en cirugía oral y endodoncitis. Han sido limitados los estudios referentes a otros posibles efectos dentales del I sobre la enfermedad periodontal y caries dental.

Un estudio de sir Charles Hercus (1925)⁴⁵ sugiere que hay una asociación entre tipo de suelo, caries dental y

la prevalencia de bocio endémico en New Zelanda.

Han sido varios los estudios que prueban una acción anticaries del I en animales de experimentación. Cuando se usa, bien sea por inyección como el sodioyodoacetato (Naiac) o como yodoacético (Hiac) como suplemento o en los alimentos o en el agua de bebida, el I reduce la caries dental en casi todos los experimentos citados. Además, un trabajo más reciente de Canfield (1981) muestra una reducción de la caries en ratas cuando se administra 1.0 % peso/volumen de I_2KI en agua de bebida. Cuando se administra lo mismo junto con 0.22 % de NaF, hay una reducción mayor de la caries. Este mismo autor indica un efecto antibacteriano del I unido a su acción carioestática. Una combinación de I_2KI y NaF ejerce un efecto depresivo sobre la flora oral en ratas. Previamente Canfield y Gibbons (1979)⁵² mostraron que el I solo, cuando se usa tópicamente, suprime el estreptococo mutans en humanos.

Maltz - Turkienicz y col (1980)⁵³ señalan un efecto del I sobre la formación de la placa in vitro. Ambos, clorhexidina y I muestran mayor efecto antimicrobiano sobre el estreptococo mutans que sobre una placa similar con estreptococo sanguis.

2.4.15.- COBALTO (Co)

2.4.15.1.- GENERALIDADES.

El Co es poco abundante en la corteza terrestre (22 ppm) y escasamente movilizable. Se le considera elemento esencial para la vida.

2.4.15.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

La función biológica más importante del Co en la mayoría de las especies animales, incluyendo el hombre, es la participación en las reacciones de la vitamina B₁₂ de la cual forma parte.

El cuerpo humano contiene por término medio 2-5 mg de vitamina B₁₂ concentrados en el hígado. La dieta humana normal contiene entre 5 y 15 µg de vitamina B₁₂, de los cuales se absorben diariamente 5 µg.

El contenido de Co en el cuerpo es de 1.5 mg. Los requerimientos diarios son de 0.00004 mg. La ingesta con la dieta es de 0.3 mg con una absorción del 80 % de lo ingerido (Masironi, 1978)¹²⁹.

Las primeras investigaciones sobre el papel del Co en el metabolismo animal fueron hechas en Australia. Se estudió una enfermedad debilitante en las ovejas que pastan en zonas deficitarias de Co, y se encontró que la enfermedad estaba relacionada con el déficit de éste elemento y que se corregía con suplementos nutricionales.

No ha sido encontrada evidencia decisiva de una deficiencia de Co en hombres, aparte de la anemia perniciosa. El envenenamiento agudo por Co en el hombre, se manifiesta por náuseas, vómito, diarrea, tinnitus y pérdida de la audición, mientras que la administración crónica de Co causa policitemia y al bloquear la captación de iodo también produce bocio, especialmente en niños. Recientemente, la adición de Co a la cerveza como un antiespumante, produjo varias epidemias localizadas, que se caracterizaron por cardiomiopatía de gran magnitud, por lo general acompañadas de derrame pericárdico y con frecuencia de la muerte del sujeto.

Otras investigaciones han demostrado que niveles excesivos de Co pueden interferir con los procesos de calcificación (Goldenberg y Sober, 1952).¹³⁰

2.4.15.3.- COBALTO Y CARIES.

Hay pocos estudios que relacionan el Co con la caries dental.

Varios trabajos, de diferentes autores, se ocupan del contenido de Co en el esmalte del diente permanente humano, encontrando unos valores cuya mediana es de 0.2 ppm. Indican que hay diferencias sustanciales en el contenido de Co en el esmalte, que varían desde 0 a 126 ppm. (Ver Tabla XXVII)

Por otra parte, han sido citados valores medios de Co en dentina, de diente permanente humano, que oscilan entre 3.10^{-4} ppm a 32 ppm.

En experimentos con animales, Hendershot y Forsaith (1958)⁴⁵⁴ alimentan con Co a ratas mediante la sal Co-EDTA. Encontraron más caries en el grupo alimentado con Co-EDTA que en el grupo de control. Sin embargo estos estudios no intentaron separar el efecto del EDTA sólo.

TABLA XXVIII

Concentración de Cobalto en esmalte de diente permanente humano según diferentes autores.

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>MET. ANALISIS</u>	<u>MEDIA</u>	<u>- DS</u>	<u>RANGO</u>
Sörenmark y col. (1964a)	15	14-16	Suecia	Act. neutrones	0.0002	0.0001	
Retief y col. (1971)	10	--	Sur Africa	Act. neutrones	0.13	0.13	
Derise y col. (1974)	173	> 10	Est. Unidos	Absorc. atómica	34.3	0.8	
Losee y col (1974a)	56	< 20	Est. Unidos	Espect. masas	126		< 0.01-0.26
Losee y col. (1974c)	93	< 20	Est. Unidos	Espect. emisión	2.31	0.57	< 0.6-30
Curson y col (1978)	246	10-20	E. Unidos/N.Zel.	Espect. masas	0.27		0-15
Little y col. (1966)	330	< 30	Est. Unidos	Espect. emisión			

Concentración de Cobalto en dentina de diente permanente humano

<u>AUTOR</u>	<u>nº</u>	<u>EDAD</u>	<u>ORIGEN</u>	<u>CONCENTRACION PPM</u>
Sörenmark y col. (1964b)	15	14-16	Suecia	3×10^{-4}
Retief y col (1971)	6	--	Sur Africa	1
Derise y col. (1974)	175	10-90	Est. Unidos	32

- 238 -

Bird y Thomas (1963)²⁹, mostraron que el Co inhibe la formación del cristal del apatito.

2.4.14.- ESTAÑO

2.4.14.1.- GENERALIDADES.

Se le considera elemento esencial para la vida de los animales. En la corteza terrestre se encuentra a una concentración de 2.5 p.p.m.

2.4.14.2.- BIOQUIMICA Y METABOLISMO.

El organismo humano contiene indicios de Sn que proceden de tres puntos principales de contaminación:

- a) Profesional, en los trabajadores de instalaciones que usan Sn (aleaciones).
- b) De alimentos enlatados, procedentes de la hojalata, en el caso de que el bote de conserva no esté lacado interiormente.
- c) De compuestos orgánicos de Sn que se emplean como fungicidas e insecticidas.

La intoxicación por Sn es infrecuente, a pesar del crecimiento continuo de alimentos enlatados, ya que se absorbe mal por el tracto intestinal debido a la insolubilidad de sus compuestos, y se elimina por heces el 90 % del Sn presente en la dieta alimenticia.

2.4.14.3.- ESTADO Y CARIES DENTAL.

La concentración de Sn en el esmalte de dientes humanos es de 1 p.p.m. con variaciones, relacionadas probablemente, con el uso de SnF_2 tópicamente. La concentración de Sn en el esmalte de los dientes no sufre variaciones con la edad (Brudevold y col.³⁷ 1956; Little y col.⁴⁸ 1966; Nixon y col.²⁵⁹ 1962) excepto cuando han estado expuestos a amalgamas Ag-Sn.

El Sn ha sido muy estudiado por el uso ampliamente extendido del SnF_2 como un agente de fluoración tópica. Navia (1970), lo cita como un efecto dudoso sobre la caries. Muhler (1957) muestra que el SnF_2 produce una reducción mayor de la caries que el SnCl_2 siendo éste efecto aún mayor que el esperado para el flúor solamente.

Estudios posteriores han mostrado que el SnF_2 inhibe la formación de ácidos en la placa (Svatun y col. 1978) disminuyendo también la formación de placa (Svatun y col. 1977). La presencia de Sn puede tener un efecto inhibitorio sobre el crecimiento y el metabolismo de la bacteria (Aikin y Dean, 1976).

Un estudio reciente sobre el efecto del Sn ha mostrado experimentalmente que 0.4 % de SnF₂ aplicado en la pasta de dientes reduce significativamente la formación de la placa y la gingivitis (Bay y Rolle, 1980) siendo esta reducción de la placa dental de corta duración, menos de 4 meses (Leverett y col, 1981).

2.4.17.- FLUOR

2.4.17.1.- GENERALIDADES

El F₂ es un gas halógeno cuyo número atómico es 9 y peso atómico 19. Su característica más específica es el de ser el más electronegativo de todos los elementos conocidos, lo que da lugar a su conocida reactividad.

El F₂ es un elemento muy común, el decimotercero más frecuente en la naturaleza, y por lo dicho anteriormente, es decir la gran atracción del núcleo (positivo) sobre un posible electrón adicional, lo que le confiere su gran reactividad, lo vamos a encontrar siempre combinado. En el reino mineral se presenta principalmente en forma de fluorita o espato flúor, F_2Ca , fluorapatito, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, y criolita, Na_3AlF_6 . En los seres vivos puede considerarse omnipresente, si bien en proporción muy variable.

El F₂ fué descubierto por el farmacéutico sueco Scheele en 1771 y liberado por el joven profesor parisino Moissan en 1886.

El químico escocés Wilson en 1846 ya había citado la posible relación que podría haber entre el F1 y la caries dentaria. Pero fueron los estudios experimentales de Mc Collum y Colab, junto a los realizados por Smith y Lanz entre los años 1925 y 1931 con vacas y ratas albinas los que realmente fueron sentando las bases de la actividad del ión F1, siendo Churchill en 1931 el que estableció la relación entre la patología dental y el ión F1.

Los estudios de Dean, McKay, Black, Mc Clure, Arnold, etc. en Estados Unidos completaron las cuatro fases de la estrategia epidemiológica, llegando a la conclusión de la disminución de la frecuencia de caries en las zonas en las que el agua de la comunidad contiene 1 ppm en relación a la temperatura medioambiental y al consumo de agua, dicha disminución estaba comprendida entre el 40 y el 60 %

2.4.17.2.- METABOLISMO DEL FLUOR.

Los fluoruros presentan unas características que les diferencian de los otros halógenos, entre las que podemos citar:

- El fluoruro de plata, AgF , es soluble en agua mientras que los otros haluros de plata son insolubles.

- El F es rápidamente depositado en el hueso, en donde cloro, bromo y yodo están sólo presentes en mínimas cantidades.

- La glándula tiroides acumula yodo fácilmente, pero sin embargo no incorpora F en cantidades apreciables.

- El F desaparece de la sangre rápidamente (4 horas).

- Finalmente el riñón elimina el F mucho más rápidamente que otros halógenos.

El F es un ión no usual, con una distribución ecuménica en la naturaleza y debido a su gran reactividad por ser el más electronegativo de los elementos conocidos, lo vamos a encontrar siempre combinado. Principalmente en aguas profundas, vegetales, animales marinos, te y vino. Tampoco podemos olvidar que en medicina se manejan una serie de medicamentos no carioprofilácticos que contienen F en diferentes fórmulas, por ejemplo, se utilizan corticoides fluorados y anestésicos que presentan un enlace F-C muy estable. Sin embargo, ciertos inhibidores de la cinesterasa presentan una unión de F-P muy débil.

El F es absorbido a través de las paredes del tracto gastrointestinal a la sangre y eventualmente distribuido por los otros fluidos del cuerpo y tejidos por difusión simple indirecta, más bien que por transporte activo que requiere energía y procesos enzimáticos.

Una vez absorbido en los fluidos tisulares, dos mecanismos principalmente reducen la concentración del F en los fluidos circulantes del cuerpo:

- Deposición en el esqueleto
- Excreción en la orina.

Las rutas en la ingesta pueden ser los pulmones (aire inspirado), los fluidos (agua, té, leche, etc.) y sólidos. Existen una serie de factores que afectan a la deposición del F y que siempre hay que tener en cuenta:

- La edad, ligado a la gran actividad metabólica.
- La dieta: elevada cantidad de calcio o aluminio facilitan la excreción de F en las heces, disminuyendo su absorción.
- Incremento de la vascularización y "turnover": el F actúa sobre huesos y dientes disminuyendo la tasa de carbonatos y de citratos, aumentando el magnesio y no modificando la relación calcio-fosfato.

La excreción de F, como indicábamos, se realiza fundamentalmente por la orina, a veces por las heces o la perspiración, no considerándose significativas la eliminación por saliva y leches.

La cantidad total de F que existe en el cuerpo humano es alrededor de 2.6 g.

Como cifras orientativas de la distribución de la concentración de F en los fluidos del cuerpo, en los tejidos blandos y en las estructuras mineralizadas y haciendo hincapié en estas últimas que son en las que tienen lugar fundamentalmente la deposición de F, vamos a mostrar cifras orientativas:

- En huesos 500 ppm (huesos fetales: 20 ppm)

- Cartilago 30 ppm

- Dientes:

Esmalte	100 ppm
Dentina	300 ppm
Cemento	1000 ppm
Pulpa	480 ppm
Placa Bact.	67 ppm

La concentración de F en los dientes disminuye de la superficie del esmalte a la unión amelo-dentinaria, y

se incrementa de dicha unión a la pulpa.

Los tejidos blandos contienen < 1 ppm, excepción de la aorta que suele contener diez veces más, y la placenta. Los fluidos corporales contienen del orden de 0.1 ppm, estando el 80-90 % del F unido a la albúmina en la sangre. La saliva contiene F en una proporción de 0.01-0.05 ppm.

Los factores que afectan la deposición del F se relacionan con parámetros biológicos muy concretos que vamos a sistematizar a continuación.

La edad es a no dudar un factor limitante que va a poner barreras a la deposición de F en huesos y dientes, que se ven afectados en su capacidad de captación de fluoruros.

La dieta es un factor muy a tener en cuenta, ya que la ingesta de compuestos fluorados, como el NaF, muy solubles, conduce a una completa absorción, mientras que compuestos con bajas solubilidades como CaF_2 , MgF_2 y AlF_3 son absorbidos incompletamente, y se ha demostrado que tabletas de NaF tomadas con un vaso de leche, o un desayuno rico en calcio, disminuía la absorción entre un

60 y 70 %

Otro factor que no debemos de olvidar es el incremento lógico de la concentración de F cuando aumenta la vascularización o el hueso experimenta un proceso rápido de "turnover".

Modificaciones de la concentración de F han sido descritas también en las alteraciones de ciertos procesos fisiológicos, de los que vamos a citar, aunque solo sea de paso, algunos de interés común como el raquitismo, la diabetes, y en casos de enfermos renales.

2.4.17.3.- TOXICIDAD

Junto a la cara de la moneda que representa el gran logro alcanzado con la fluoración de las aguas de abastecimiento público, cuando estas son deficientes en ión F, no tenemos otra opción para ser rigurosos que el F a altas dosis, es una sustancia tóxica y que incluso su ingestión en grandes cantidades puede ir seguida de signos y síntomas que incluso conduzcan a la muerte. La verdad es que prácticamente la totalidad de los casos descritos en la literatura se asocian al suicidio o a la ingestión accidental de productos conteniendo sulfuros, entre los

cuales se encuentran naturalmente numerosos productos utilizados en odontología.

La intoxicación aguda por fluoruros ha sido descrita por numerosos autores. Dreisbach considera la dosis letal aguda para el ser humano entre 6 y 9 mg de F por Kg, mientras que la mayoría de los autores, entre los que se encuentra Lidbeck, sugieren una dosis de 100 mg de F por Kg en el adulto y entre 5 y 15 mg de F por Kg en los niños.

En la intoxicación aguda, todos los órganos y sistemas se encuentran, prácticamente, afectados, con una sintomatología muy típica que incluye diarrea, vómitos, dolor abdominal difuso, mareos, disnea, convulsiones y coma. Todo ello es debido a que el F es un gran inhibidor metabólico, siendo fundamentalmente bloqueadas las enzimas dependientes del magnesio y hierro, y todo ello conduce a un bloqueo del metabolismo celular normal. Por otro lado inhibe la actividad del calcio complejándolo, con lo que interfiere las funciones controladas por el calcio, de vital trascendencia, dando lugar a una hipocalcemia verdaderamente severa.

La interferencia en la función de órganos vitales, cuyas células son dadas y destruidas, conduce a la necrosis. Finalmente se presenta un síndrome semejante al shock.

El tratamiento en caso de intoxicación aguda por fluoruros no es específico, exceptuando la administración de sales de calcio, lavado de estómago, un emético, gluconato de calcio intravenosos, etc.

La toxicidad crónica de los fluoruros se produce cuando el sujeto recibe elevadas cantidades de F durante periodos prolongados de tiempo.

Los primeros estudios de fluorosis crónica se realizaron por Moller y Gudjonsson en Copenhaggen en un examen rutinario de los trabajadores con criolita (F_2AlNa_3). Esta enfermedad fué descrita en profundidad posteriormente por Roholm. En todos los estudios realizados, en lo que se denominó "fluorosis esquelética ocupacional" se consideró como piedra angular la correlación entre los niveles de F en el medio ambiente (aire), en la orina y los cambios esqueléticos correspondientes. Se ha sugerido que no aparecen signos clínicos o radiológicos de osteosclerosis si las concentraciones de F inorgá

nico en el aire de los lugares de trabajo permanece por debajo de 2.5 mg/m³ y la concentración de F en la orina de los trabajadores no excede de 4 mg/L (estudiada al menos 48 horas después de la exposición).

Otro tipo de toxicidad crónica de los fluoruros se refiere a aquella población que recibe el agua de abastecimiento público con un contenido de F excesivo, como pueden ser los casos citados por Pandit y col. de 10 mg/L. La "fluorosis esquelética endémica", como así se denomina, presenta también manifestaciones clínicas y radiológicas en el esqueleto. En las áreas tropicales con fluorosis endémica, la desnutrición, la deficiencia de calcio, la hipoproteinemia y la dura jornada laboral, son factores sumatorios que agravan la situación.

La fluorosis esquelética se caracteriza por una hipermineralización de los huesos, formación de exóstosis y calcificación de los ligamentos, que con el tiempo pueden conducir a la cifosis, deformidad en flexión de las articulaciones de la cadera y rodilla y fijación del tórax en posición de inspiración, causada por la calcificación del cartilago, así como al estrechamiento de los agujeros de conjunción y la subsiguiente sintomatología radiculomielopática.

Roholm divide la osteofluorosis desde el punto de vista roentgenológico en tres fases, de menor a mayor severidad:

1. Incremento de la densidad trabecular del hueso con calcificaciones de las inserciones musculares.
2. Intensa densidad de la estructura ósea con contorno no bien definido.
3. El hueso asemeja una difusa sombra blanco-marmol en donde no se pueden apreciar otros detalles, los huesos más afectados son la pelvis y la columna.

2.4.17.4. FLUOROSIS DENTAL.

Se produce durante el consumo de cantidades de F por encima de las óptimas, durante un largo periodo de tiempo, coincidiendo con la formación del esmalte, lo que da lugar a una alteración clínica de éste con una rica variabilidad, que va desde la aparición de manchas aisladas o líneas de color blanco, hasta la práctica destrucción del esmalte.

Desde el punto de vista clínico, se han propuesto diferentes clasificaciones, permaneciendo en la actualidad los criterios de Dean que presenta un rango que incluye distintos aspectos que discurren del 0 = normal al 7 = severa.

La histopatología de la fluorosis dental ha sido motivo de estudio utilizando la microscopía óptica y la electrónica. En principio la exposición al F durante la formación del diente conduce a un aumento de la porosidad del esmalte a lo largo de las estrias de Retzius. Las áreas porosas se encuentran altamente hipomineralizadas, como se puede comprobar en las microradiografías, y que corresponden a un incremento de los espacios intercrystalinos, lo cual se puede comprobar a través del microscopio electrónico de transmisión. Sin embargo, la anchura, espesor y forma de los cristales individualizados del esmalte se encuentran dentro de la normalidad.

Desde el punto de vista químico y bioquímico, hay que reseñar el contenido mayor en proteínas (prolina, histidina,...) del esmalte fluorótico y la afectación de los glucosaminoglicanos.

Las variables que pueden afectar la prevalencia y severidad de la fluorosis dental las podemos concretar en los siguientes puntos:

1. Ingesta de fluoruros:

- Contenido de fluoruros en el aire
- Agua de abastecimiento público
- Alimentación

- Productos farmacéuticos No carioprofilácticos

Carioprofilácticos

2. Temperatura media anual

3. Estado nutricional, composición de la dieta y biodisponibilidad.

4. Excreción urinaria de flúor

- Consumo de fluoruros
- Exposición previa a los fluoruros
- Edad
- Flujo de orina
- Estado renal
- pH de la orina

2.4.17.5.- MECANISMO DE ACCION.

El mecanismo a través del cual el F protege los dientes, no está bien definido ni completamente comprendido, pero lo que sí parece claro es que existe más de un mecanismo y que tanto la vía tópica como la vía sistémica son importantes.

El mecanismo por el cual los fluoruros van a prevenir la caries depende de varios factores, entre los que se encuentran como más interesantes:

1.- Agente usado

2.- Ruta de administración

3.- Edad

4.- Concentración

5.- Vehículo utilizado

Varios mecanismos pueden actuar simultaneamente, siendo uno u otro preeminente en determinados momentos debido a las condiciones específicas de los dientes.

I. Acción de los fluoruros sobre el esmalte.

- Aumentan la cristalinidad, lo cual parece conseguirse según el concepto vertido por el profesor Joung, y explicado en la teoría denominada del "vacío", en la cual por "interferencia estérica" entre dos grupos hidróxidos se crea un espacio vacío que es ocupado por el ión flúor, lo cual da lugar a una mayor estabilidad del cristal, que se reflejaría en una disminución de la movilidad de los iones residuales, entre los que podríamos encontrar, en ciertos momentos, los iones H^+ .

Los fluoruros a su vez, darían lugar a un incremento del tamaño del cristal y a sus características de difracción. Por otro lado, ha sido demostrado que el ión fluoruro promueve la conversión de fosfato cálcico amorfo en apatita.

- Disminuye la solubilidad.

Está demostrado que el esmalte formado en comunidades fluoradas, con un mayor contenido de fluorhidroxiapatita tiene una constante de solubilidad de 10^{-44} , y por lo tanto es menos soluble que la hidroxiapatita formada en comunidades no fluoradas, cuya constante de solubilidad es 10^{-38} .

- Promueve remineralización

Es uno de los mecanismos más importantes en el efecto carioprofiláctico de los fluoruros. Se han realizado numerosas experiencias y las actuales conclusiones aportadas por L. M. Silverstone, demuestran que no es necesario el empleo de altas concentraciones, sino que el aporte continuo de bajas concentraciones parece ser el procedimiento óptimo.

II.- Acción sobre las bacterias de la placa bacteriana.

- La inhibición enzimática podría ser otro mecanismo muy a tener en cuenta, de la acción de los fluoruros para inhibir la producción de caries. El F inhibe numerosas enzimas, no sólo las que requieren iones de me-

tales divalentes, como la enolasa, succínico deshidrogenasa, fosfoglucomutasa, etc., sino también otras como pueden ser las fosfatasa, fosfogliceromutasa, acetilcolinesterasa, etc (Wiseman). La concentración inhibidora estaría entre 0.2 ppm y 190 ppm de F.

- El F tiene una acción directa sobre las bacterias, habiéndose demostrado la acción bactericida en las aplicaciones tópicas de fluoruros a concentraciones habituales sobre el streptococo mutans, el germen mayormente implicado en la formación de caries.

- Otro aspecto a considerar es la inhibición de la formación de depósitos, tanto intra como extracelulares, y la ingerencia en el sistema fosfo-enol-piruvato.

III.- Acción sobre la superficie del esmalte.

- Por su gran afinidad por el calcio inhibe la unión de las bacterias a las proteínas de la película salival, e impide la formación de esta última.

- Disminuye a su vez, la energía libre de la superficie del esmalte, con su repercusión directa sobre la formación de la placa bacteriana.

IV.- Acción sobre la morfología dentaria.

- En estudios realizados en comunidades fluoradas en comparación con comunidades no fluoradas, se ha demostrado que en aquellas los dientes son más pequeños, presentan una superficie oclusal suave no retentiva y un retraso en la erupción.

No todos los aspectos, tanto fisicoquímicos considerados como los microbiológicos y bioquímicos, pueden ser explicados a nivel molecular; la mayoría se basan en estudios realizados en laboratorio, así como en estudios clínicos y epidemiológicos, alguno de ellos, son al menos parcialmente especulativos.

CAPITULO 3

MATERIAL Y METODOS.

3.1.- Poblaciones estudiadas.

ADANERO:

Habitantes: 419 censados, aumentando aproximadamente al doble en verano.

Pertenece a la cuenca del Duero.

El agua para el abastecimiento se toma de un pozo cerca de la población situado en terrenos terciarios. Tienen dos depósitos de agua en uso.

El agua se suministraba en el momento de la toma de muestras sin clorar. Nos indicaron que cuando la cloran lo hacen con hipoclorito.

AREVALO:

Habitantes: 7300 censados, llegando a 9000 residentes. En verano no hay aumento de la población.

Pertenece a la cuenca del Duero.

El agua para el abastecimiento se toma de 3 puntos: el río Adaja y de dos pozos situados en terrenos

terciarios. Las aguas del río están eutrofizadas, existiendo una cascada antes de la toma del agua sufriendo en ella una aireación notable. Esta toma se realiza en un pozo situado junto al río a una profundidad de 10 m. Utilizan dos depósitos para la distribución a la población.

El agua de suministro se clora previamente con hipoclorito.

ARENAS DE SAN PEDRO

Habitantes: 6672 censados. En verano se llega hasta 9000.

Pertenece a la cuenca del río Tajo.

El agua de abastecimiento se toma de una fuente (Majadas) y del río Ricuevas, situadas en terrenos graníticos. En verano se bombea agua a partir de un embalse, aproximadamente el 20 % de la utilizada. Utilizan 7 depósitos de agua, tres principales que distribuyen a los demás, con capacidades que van de 2000 m³, 1500 m³, 750 m³ y 250 m³.

El agua de suministro se clora. La procedente del río Ricuevas con cloro gas y la de la fuente Majadas con hipoclorito.

AVILA

Habitantes: 41735 censados (1981)

Pertenece a la cuenca del Duero.

El agua de abastecimiento se toma de dos embalses: el Becerril y el Voltoya. El agua de los mismos se trata con sulfato de alúmina y cal y después de filtrada con cloro gaseoso.

CANDELEDA

Habitantes: 5471 censados. En verano el doble como mínimo.

Pertenece a la cuenca del río Tago.

El agua de abastecimiento se toma de la Garganta de Santa María a unos 1000 metros de la población, situado en terreno granítico. Utilizan un depósito de 800 m³ de capacidad.

El agua de suministro se clora con hipoclorito.

CEBREROS

Habitantes: 3500 censados, llegando en verano hasta 15000.

Pertenece a la cuenca del Tago.

El agua de abastecimiento se toma del río La Pizarra situada la toma a unos 2 Km de la población. En verano, cuando escasea se suministra del río Alberche, en el embalse denominado Charco del Cura.

El agua de suministro se clora.

BARCO DE AVILA

Habitantes: 3000 censados. En verano llegan a 9000.

Pertenece a la cuenca del río Duero.

El agua para el abastecimiento se toma del río Tormes, en terrenos metamórficos. Se utiliza un depósito de 500 m³.

El agua de suministro se clora con hipoclorito.

LANZAHITA

Habitantes: 917 llegando en el verano a 3000.

Pertenece a la cuenca del río Tago.

El agua de abastecimiento se toma de la Garganta La Heliza. Alternativamente se utiliza para abastecimiento un manantial denominado El Horcajo. Están situados en terrenos graníticos. Utilizan un depósito.

El agua suministrada se clora con hipoclorito.

MADRIGAL DE LAS ALTAS TORRES

Habitantes: 2365 en invierno, llegando a 3500 en verano.

Pertenece a la cuenca del río Duero.

El agua de abastecimiento se toma de dos pozos, de uso alternativo, de unos 200 m de profundidad. Están situados en terrenos terciarios, con mucha alúmina. Utilizan un depósito de agua.

El agua suministrada se clora con hipoclorito y con cloro gas.

MOMBELTRAN

Habitantes: 1300 en invierno, pudiendo llegar en verano a 4000.

Pertenece a la cuenca del río Tajo.

El agua de abastecimiento se toma del río de las Morañedas, siendo suplementado en verano por el agua procedente de 4 fuentes. Están situados en terrenos graníticos. Utilizan dos depósitos, de 750 m³ y 250 m³ de capacidad.

El agua suministrada se clora con hipoclorito.

NAVAS DEL MARQUES

Habitantes: 4147 censados. En verano llegan de 20000 a 25000.

Pertenece a la cuenca del río Tajo.

El agua de abastecimiento se toma de una presa situada en el arroyo de Valtravies y de una fuente situada a 4 Km del pueblo. Están situadas en terrenos graníticos. Tienen en servicio dos depósitos de agua.

El agua suministrada se clora con hipoclorito.

PIEDRAHITA

Habitantes: 2200 a 2400 en invierno. En verano alrededor de 7000.

Pertenece a la cuenca del río Duero.

El abastecimiento se realiza con agua procedente de un manantial situado en terrenos terciarios. Utiliza dos depósitos de agua.

El agua suministrada se clora con hipoclorito.

SANTA MARIA DEL ARROYO

Habitantes: 173, aumentando aproximadamente un 30 % en verano.

- 265 -

Pertenece a la cuenca del río Duero.

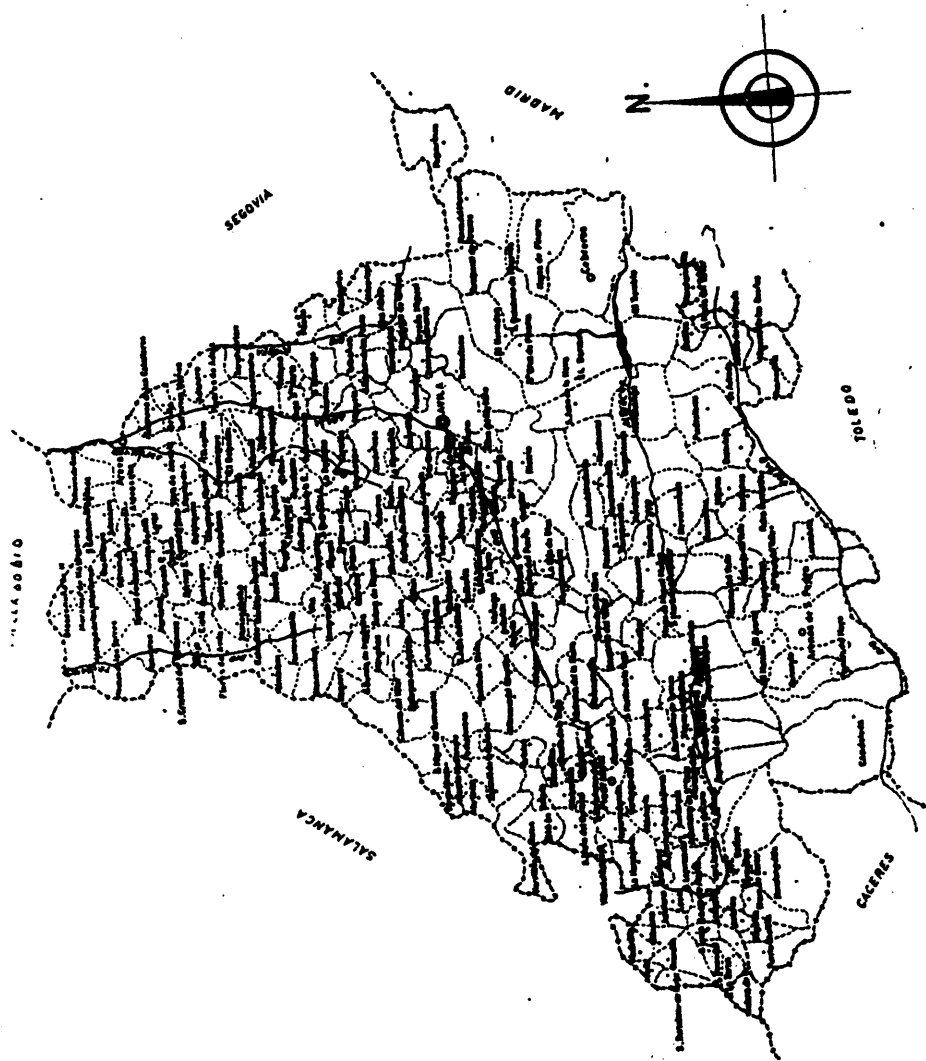
Mioceno (terciario detrítico) de la cuenca del
Amblès.

3.2.- SOMERA SINTESIS LITOLOGICA DE LA PROVINCIA DE AVILA

3.2.1.- Enquadre geográfico y geológico.

La provincia de Avila limita al N con la provincia de Valladolid, al E con la de Segovia y Madrid, al S con la de Toledo y Cáceres y al W con la de Salamanca. Tiene una extensión de 8.048 Km² y está comprendida en las hojas 1/50.000 del mapa topográfico nacional números 454 (Madrigal de las Altas Torres), 455 (Arévalo), 479 (Peñaranda de Bracamonte), 480 (Fontiveros), 481 (Nava de Arévalo), 504 (Aba de Tormes), 505 (Mirueña de los Infantes), 506 (Cardeñosa), 507 (El Espinar), 529 (Santa María del Berrocal) 530 (Vadillo de la Sierra), 531 (Avila), 532 (Las Navas del Marqués), 554 (Piedrahita), 555 (Navaltalgordo), 556 (Navaluenga), 557 (San Martín de Valdeiglesias), 577 (Bohoyo), 578 (Arenas de San Pedro) y 579 (Sotillo de la Adrada).

Comprende una parte del Sistema Central Español (Sierra de Gredos), la zona del borde de la Cuenca del Duero al norte y el límite de la Cuenca Terciaria del Tago, más concretamente la fosa del río Tietar, al sur. Como borde oriental tiene el macizo metamórfico de "El Es-



corial - Villa del Prado" y al occidente las últimas estratificaciones de la ya mencionada Sierra de Gredos.

El Sistema Central Español geológicamente se encuadra dentro del "tronco galaico-castellano" (Lotze, 1945). Está formado por un conjunto de materiales precámbricos y paleozóicos, plegados y metamorfizados durante la orogenia Hercínica, con superposición de fases de plegamiento, acompañadas de un metamorfismo.

El cortejo plutónico asociado a la orogenia Hercínica es el más representativo en cuanto a extensión de afloramiento dentro de Avila. Las formaciones metamórficas y materiales preordovícicos quedan relegados a una serie de afloramientos, más o menos extensos, y desconectados los unos de los otros por el carácter intrusivo de los materiales graníticos sobre dichas formaciones. Finalmente engloba al norte el ángulo SW de la Cuenca del Duero con sedimentos terciarios y cuaternarios apoyados en clara discordancia sobre un zócalo paleozóico y también formaciones terciarias de cierta importancia en la depresión central de Amblás y en las meridionales del Tiétar y Alberche.

3.2.2.- Geomorfología: red de drenaje.

Desde el punto de vista morfológico, es ésta una de las zonas más interesantes de la Península Ibérica. En ella la tectónica ha desempeñado un importante papel y condicionado por medio de un extenso y profundo sistema de fracturas las características principales del relieve.

Se diferencian dos dominios totalmente distintos que vienen influidos por sus respectivas litologías. El dominio meridional, está constituido por un conjunto de rocas plutónicas y metamórficas surcadas todas ellas por una red de diques de dirección NNE que en algunos casos dan relieve positivo.

La red fluvial es densa y se presenta encajada en los materiales por barrancos de incisión lineal, con un control estructural apreciable que se manifiesta por las dos direcciones tectónicas dominantes, una al NW y la otra casi ortogonal al NE ó ENE.

El dominio septentrional lo constituye la asociación de depósitos terciarios y cuaternarios de composición fundamentalmente arcósica y algo de arcillas y mar-

gas. Está caracterizado por la presencia de un conjunto de superficies encajadas unas sobre otras, con pendiente hacia la cuenca terciaria. Al ser los materiales muy permeables, la erosión por las aguas superficiales crea estrechas formas abarrancadas. La red de drenaje está muy poco jerarquizada, existiendo gran número de ríos y arroyos de escasa importancia que poseen un régimen de tipo estacional, llegando a secarse totalmente en época de estiaje.

3.2.3.- Litología.

La mayor parte de la provincia de Avila está compuesta por rocas plutónicas y metamórficas pertenecientes al zócalo paleozóico de la Meseta. La parte norte corresponde al ángulo SO de la Cuenca del Duero. Se trata de sedimentos terciarios apoyados en clara discordancia sobre granitos y rocas metamórficas.

En el centro de la zona, las rocas plutónicas, de composición granítica a granodiorita y con abundantes intercalaciones ácidas y de aplitas y pegmatitas, se disponen alrededor de cuatro afloramientos del pre-ordovícico y rocas metamórficas.

Al sur afloran dos tipos de granitos, profídico de dos micas y moscovítico orientado, con macizos metamórficos como el de La Cañada-Cebreros, Arenas de San Pedro o Barco de Avila.

Sólo en la depresión central de Amblés y en las meridionales del Tiétar (límite de la provincia) y Alberche se encuentran formaciones terciarias y cuaternarias de cierta importancia aparte de la cuenca del Duero.

3.2.4.- Hidrogeología.

La provincia de Avila pertenece a dos cuencas distintas; el 34.19 % de su territorio está ubicado en la del Tajo y el resto en la del Duero. Tiene una densidad de población de 23-25 habitantes/Km², estando despoblado el campo y con emigración hacia la capital. Se trata de una región eminentemente rural, agrícola y ganadera. En su parte de la cuenca del Tajo tiene una superficie de regadío de 20.359 Ha y en la del Duero 690 Ha regadas con pozos y 17.305 Ha regadas mediante sondeos.

REGION DE LA CUENCA DEL TAJO.

Hidrogeológicamente podemos distinguir dos conjuntos: de un lado, las rocas ígneas y metamórficas, con representación mayoritaria, en las que solamente cabe esperar una circulación subterránea debida a fracturaciones, así como la asociada a formaciones cuaternarias no fluviales, que solamente producen una corta retención respecto a la circulación superficial. Sin embargo, esta circunstancia unida a la baja temperatura en las partes más elevadas, mantiene, incluso en verano, algunas fuentes y pequeños caudales de agua. Sin duda, el factor que más influye en el ciclo geológico de la zona es la existencia de un prolongado deshielo.

De otra parte, hay que considerar el conjunto terciario - cuaternario del Valle del Tiétar y conectado hidráulicamente con el curso actual. El esquema teórico de funcionamiento se debe a una recarga procedente del drenaje superficial de los relieves próximos y la infiltración directa, con una descarga al río durante todo el año. En general, el balance demanda-recursos es favorable a estos últimos.

REGION DE LA CUENCA DEL DUERO.

Su mitad meridional está ocupada por granodioritas y rocas plutónicas que litológicamente impiden el almacenamiento de aguas subterráneas, siendo las únicas zonas favorables y de muy escaso caudal, las que se originan, por alteración de la roca, en zonas de fracturas. En su parte central y septentrional están los sedimentos terciarios. El terciario se encuentra parcialmente recubierto por formaciones pliocuaternarias (rañas, aluviales, terrazas, etc.). Como sucede en las cuencas continentales en las que la sedimentación fluvial ha jugado un papel importante, las arenas están dispuestas en capas lenticulares de escasa continuidad lateral, excepto quizás en la dirección de la corriente que las depositó. Su distribución espacial es aparentemente aleatoria y se pueden encontrar casi en cualquier lugar y a cualquier profundidad. Lo que diferencia unas de otras es la frecuencia de los lentejones arenosos, la permeabilidad de los mismos, y lo más importante, la permeabilidad de la matriz que engloba los lentejones.

En el conjunto sedimentario descrito se distinguen dos tipos de acuíferos: acuíferos superficiales libres y acuíferos profundos confinados a semiconfinados. Ambos

tipos de acuíferos suelen estar estrechamente relacionados entre sí.

3.2.5.- Acuíferos superficiales.

Los arenales cuaternarios junto con los lentejones arenosos del Terciario (Mioceno), próximo a la superficie, constituyen un sistema de acuíferos libres de gran extensión y pequeño espesor, en general inferiores a 5 metros y rara vez superiores a 15 m.

Las transmisividades son de medias a bajas, estando generalmente comprendidas entre 10 y 100 m²/día. Los caudales de los pozos son muy variables pero en general pequeños, oscilando entre menos de 1 l/s y 20 l/s en el mejor de los casos. Con frecuencia los pozos se agotan después de 6-8 horas de bombeo, tardando otras tantas en recuperarse.

La recarga del acuífero proviene de la infiltración del agua de lluvia que oscila en función de la litología del terreno, entre un 20 % de la precipitación media anual en el caso de los arenales propiamente dichos, y un 5 % para los terrenos arcillo-arenosos. La media se sitúa en un 11 %

Estos arenales desempeñan un importante papel en la hidrogeología regional ya que una vez recibida el agua de lluvia la almacena temporalmente cediéndola lentamente por infiltración vertical a los acuíferos profundos subyacentes, siendo por tanto un elemento regulador de la recarga de dichos acuíferos miocenos.

3.2.6.- Acuíferos profundos (terciario detrítico)

Están formados por capas lenticulares de arenas o gravas englobadas en una matriz más o menos semipermeable; se comporta en conjunto como un gran acuífero heterogéneo y anisótropo, confinado o semiconfinado. Sus recursos son explotados por numerosos sondeos de profundidades variables entre 50 y 250 m. Los caudales son muy variables, oscilando entre 10 y 30 l/s, siendo el caudal específico del orden de 1 l/s por metro.

Prácticamente toda la recarga procede de la infiltración del agua de lluvia a través de los acuíferos superficiales.

Aunque hay un exceso de recursos sobre extracciones, existen problemas de sobreexplotación debido a la inadecuada distribución de las mismas.

3.2.7.- Calidad química del agua subterránea.

Terciario detrítico.

La calidad química del agua, tanto en la vertiente del Tajo como en la del Duero viene condicionada por la litología y por estar ubicada la provincia de Avila en área de recarga de circulación rápida al ser una franja periférica a ambas cuencas, incluyendo los interfluvios de los ríos.

Las aguas son en general bicarbonatadas cálcico-magnésicas. La conductividad suele ser inferior a 500 umhos/cm (e incluso inferior a 150 umhos/cm en zonas próximas a los granitos).

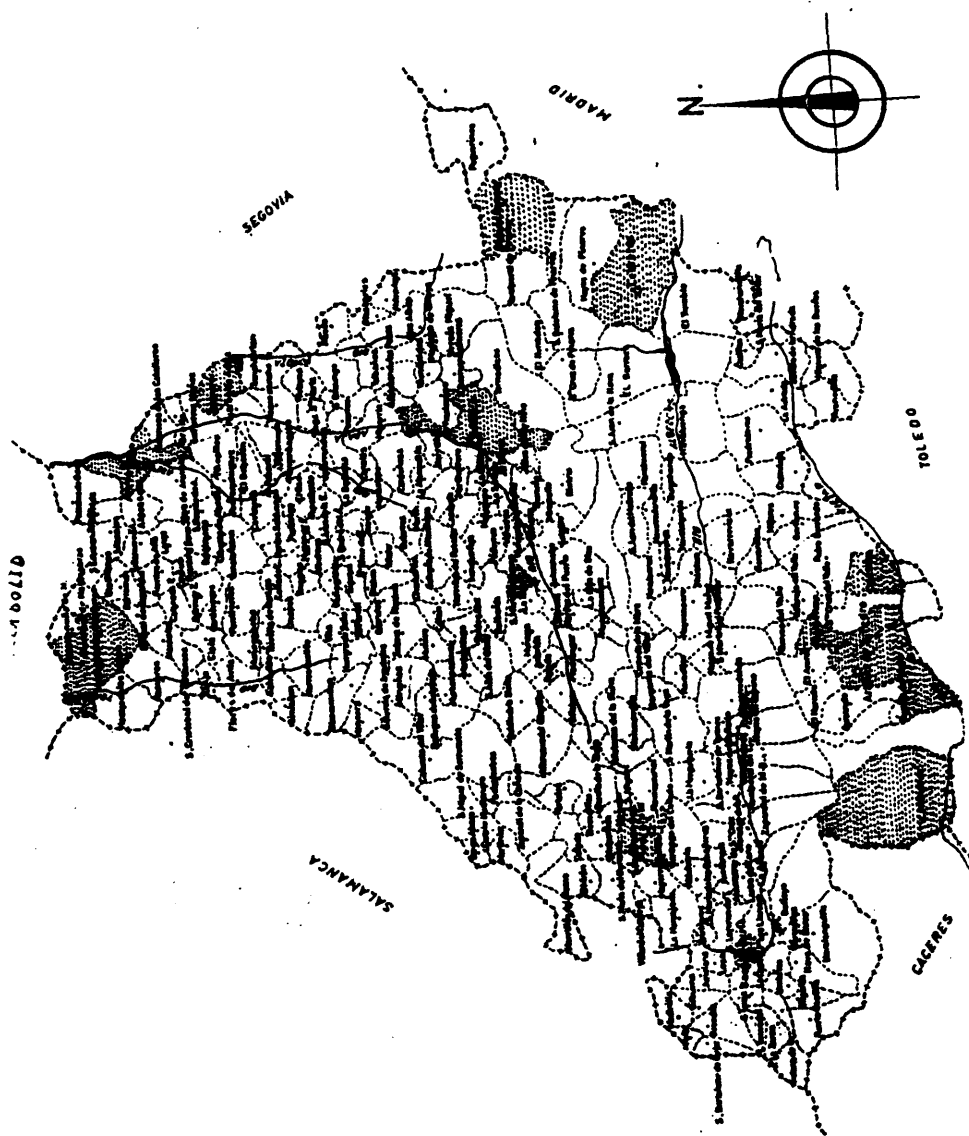
Los cloruros permanecen por debajo de 50 mg/L y los sulfato inferiores a 100 mg/L. Los contenidos de nitratos no llegan a 30 mg/L. Se trata por consiguiente, de aguas poco cargadas en sales, convenientes para el consumo humano según el Código Alimentario Español (C.A.E.) y que se pueden utilizar para regadío sin problemas.

Acuíferos superficiales.

En los arenales de la Moraña el agua tiene un bajo contenido iónico, siendo casi siempre de mejor calidad que la de los acuíferos terciarios subyacentes.

Zona granítica.

Las aguas procedentes de este roquedo no presentan prácticamente iones disueltos, con conductividad inferior a 75 umhos/cm llegando hasta 25, con pH ligeramente ácido.



3.3.- TOMA DE MUESTRAS DE AGUA

La toma de muestras se ha realizado en la red de abastecimiento de cada una de las poblaciones, y precisamente se han elegido grifos en servicio. Se trató de que los grifos fuesen de farmacias o bares, para situar las estaciones de muestreo y tener la garantía de que en la tubería no se había estancado el agua por falta de uso de la misma, no existían zonas ciegas que retuvieran el agua durante un tiempo excesivo y fuera una muestra representativa del consumo de agua de la población.

Se tomaron cuatro litros en botellas de polietileno para la determinación de los macroconstituyentes y de los parámetros físicos y químicos y 250 cc en botellas de plástico e igual volumen en botellas de vidrio para la determinación de los distintos metales. Todos los recipientes fueron previa y cuidadosamente lavados, primero con agua, después con ácido clorhídrico 1 M (10 % en volumen) y se enjuagaron a continuación con agua destilada hasta que no se encontraba ácido en el agua de lavado.

- 280 -

Las botellas se identificaron con:

Fecha y hora del muestreo.

Población a que pertenece.

Estación de muestreo.

Indicación de la investigación.

Además se anotó en el cuaderno de campo:

Itinerario.

Mapa de Avila.

Nombre del pueblo.

Fecha y hora de la toma.

pH de la muestra realizado in situ.

Observaciones generales.

Las muestras se almacenaron en un lugar fresco, en la oscuridad. A las muestras que se recogieron en botellas de 250 cc, en polietileno, destinadas a la determinación de los metales traza, se añadió 0.5 mg/L de ácido nítrico 1:1

3.4.- TECNICAS DE ANALISIS DE AGUAS.

3.4.1.- pH

Fundamento:

Medida del potencial eléctrico que se crea en una membrana de vidrio de un electrodo, que es función de la actividad de los iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.

Las muestras deben recogerse, evitando impurezas y procurando no agitarlas durante la toma para evitar, en lo posible, pérdidas de anhídrido carbónico disuelto por aireación. De aquí que esta determinación deba hacerse siempre in situ, sobre todo cuando se determina en aguas poco mineralizadas, como las que son objeto de esta investigación.

Procedimiento.

Calibrado del potenciómetro: En un vaso de 100 ml colocar 50 ml de una solución patrón de pH 4.00 ± 0.01 . El valor del pH debe corregirse a este valor. Igualmente se calibra con una solución patrón a pH 8.00 ± 0.01 .

Determinación.

Una vez calibrado el aparato, medir el pH de las muestras, operando igual que para las soluciones patrón. Las muestras deberán estar a una temperatura lo más próxima posible a aquella en que se calibró el potenciómetro.

Los resultados se expresan en unidades de pH a la temperatura en que se efectuó la medida, con una precisión de ± 0.02 unidades.

En nuestro caso las muestras se determinaron "in situ" con un peachimetro Metrohn E 604

3.4.2.- Conductividad

Fundamento.

Si se llena con agua una cubeta de 1 cm de lado, la conductividad entre dos caras opuestas de la misma, se denomina conductividad específica, la cual aumenta con la concentración de iones disueltos en la muestra, variando además con la naturaleza de dichos iones. Como consecuencia, esta medida da una indicación de la concentración total de los iones existentes en el agua objeto del análisis.

Toma de muestras.

La muestra se toma directamente, cuidando de que sea representativa.

Material.

Conductivímetro o resistivímetro.

Célula de conductividad.

Procedimiento.

Dejar que la solución patrón de KCl 0.01 N y las muestras de agua estén a la misma temperatura, siendo aceptable operar en el intervalo de 20° a 30° C. Colocar 50 ml de solución patrón en un vaso de 100 ml. Introducir la célula de conductividad, previamente enjuagada con solución patrón y efectuar la medida de acuerdo con las instrucciones del instrumento utilizado y anotar la temperatura. Colocar 50 ml de la muestra en un vaso de 100 ml, introducir en el vaso la célula de conductividad, previamente enjuagada con agua destilada y después con el agua problema y operar igual que para la solución patrón.

Expresión de los resultados.

Los resultados se expresan como conductividad o conductancia en micromhos/cm o microsiemens/cm a 25° C.

Cálculo de los resultados.

Si el instrumento utilizado es un resistivímetro, como en nuestro caso, cuya escala está calibrada en ohmios, se opera como sigue:

-Determinación de la constante de la célula a 25° C

$$K = R \cdot F \cdot 1411,8$$

en la que:

1.411,8 = Conductancia en micromhos/cm de la solución 0.01 N de KCl.

F = Factor de conversión de la temperatura de la medida a 25° C según tabla XXVIII

R = Resistencia, medida en el aparato, de la solución 0.01 N de KCl, expresada en microohmios.

-Conductividad de la muestra en micromhos/cm a 25°C

$$CE = L.K.F$$

en la que:

K = Constante de la célula.

F = Factor de temperatura.

L = Lectura obtenida con el instrumento en microohmios, para la muestra.

Tabla XXVIII

Factores de conversión de t° a la patrón a 25° C

$^{\circ}\text{C}$	F	$^{\circ}\text{C}$	F
18	1.163	25	1.000
19	1.136	26	0.979
20	1.112	27	0.960
21	1.087	28	0.943
22	1.064	29	0.925
23	1.043	30	0.907
24	1.020	31	0.890

En las muestras estudiadas, en nuestra investigación, la resistividad se determinó con un resistivímetro Philips, mod. PR-9500/01, con célula de medida con electrodos de Pt-Platinado y cuya constante fué determinada previamente.

3.4.3.- Demanda química de oxígeno.

Fundamento:

Se pretende valorar la cantidad de materias orgánicas que se encuentran disueltas en las aguas naturales, mediante la oxidación con permanganato potásico llevada

a efecto en condiciones normalizadas. En esta determinación también se valoran los reductores orgánicos si los hubiere, lo que es muy raro en un agua natural.

Toma de muestras:

Se toma directamente en aguas naturales, cuidando de que sea representativa. La valoración se debe efectuar tan pronto como sea posible.

Preparación de la muestra:

Se filtra la muestra a través de lana de vidrio.

Material necesario:

Equipo normal de laboratorio.

Filtro de lana de vidrio.

Reactivos necesarios:

Acido sulfúrico 1:3 v/v

Solución 0.01 N de permanganato potásico.

Solución 0.01 N de ácido oxálico.

Piedra pomez calcinada.

Procedimiento.

En un erlenmeyer de 300 ml de capacidad se pone 100 ml de la muestra de agua, medidos exactamente. Se añaden

5 ml de ácido sulfúrico 1:3 y 1 a 2 g de polvo de piedra pómez calcinada y se calienta hasta ebullición. A la solución hirviente se le añaden 10 ml de solución 0.01 N de permanganato potásico, se sigue calentando a ebullición y se mantiene hirviendo con suavidad exactamente diez minutos.

Se añade rápidamente 10 ml de solución 0.01 N de ácido oxálico y se sigue hirviendo breve rato hasta decolorar la solución. Esta se valora entonces con solución 0.01 N de permanganato potásico hasta que se inicie una coloración rosada fugaz.

Expresión de los resultados:

Como mg de oxígeno consumidos por litro de agua.

Cálculo de los resultados:

$$A = [(V + 10) \times F - 10] 0.8$$

donde:

V = volumen de KMnO_4 0.01 N gastados en la valoración.

F = factor de la solución de permanganato potásico

A = mg de oxígeno consumidos por litro de agua.

Si se desea expresar el resultado en mg de KMnO_4 consumidos, se deberá multiplicar A por 3.95.

3.4.4.- Cloruros

Volumetría. Método de Mohr, con AgNO_3 N/10.

Fundamento:

Formación de una coloración rojiza debida al cromato de plata, cuando al agua se adicionan iones cromato (indicador) e iones argéntico (reactivo precipitante).

Como el coeficiente de solubilidad del cloruro de plata es inferior al del cromato de plata, el líquido tomará una coloración rojiza, por la formación de cromato de plata, cuando todos los iones cloruro estén precipitados. Del volumen de solución de nitrato de plata gastado se calcula la cantidad de iones cloruro existentes en el agua.

Toma de muestras:

La toma de muestras se hace directamente del agua natural, cuidando de que sea representativa. No se requieren requisitos especiales.

Procedimiento:

Utilícese una muestra de 100 ml o una parte alícuota diluida hasta 100 ml. Si la muestra está coloreada, decólrese agregando 3 ml de hidróxido de aluminio en

suspensión; agítese cuidadosamente y al cabo de algunos minutos fíltrese y lávese con 10-15 ml de agua destilada. Si hay sulfitos agréguese 1 ml de la solución de peróxido de hidrógeno agitando.

Se debe emplear una cápsula de porcelana blanca o un matraz Erlenmeyer colocado sobre una superficie blanca. Ajústese el pH de la muestra con ácido sulfúrico diluido o con solución de hidróxido sódico, de tal modo que la muestra tenga un pH superior a 6 y permanezca incolora en presencia del indicador de fenolftaleína. Agréguese 1 ml del indicador de cromato potásico y valórese con la solución patrón de nitrato de plata hasta que cambie el color de amarillo a amarillo rosado. Se valorará un testigo blanco del indicador usando agua destilada; este testigo que pone de manifiesto el punto de viraje del color se colocará junto a la muestra que se valora para que facilite la determinación del viraje en el punto elegido.

Expresión de los resultados:

Como mg/L o meq/L en ión Cl^- (1 meq. = 35,5 mg).

Cálculo de los resultados:

$$\text{Cl}^- \text{ (mg/L)} = \frac{(A - B) \cdot C \cdot 35,5 \cdot 1,000 \cdot f}{\text{ml de la muestra}}$$

A = ml de la solución de nitrato de plata utilizados para la muestra.

B = ml de la solución de nitrato de plata utilizada para el testigo blanco.

C = normalidad de la solución de nitrato de plata.

f = factor del nitrato de plata.

3.4.5.- Determinación de la alcalinidad.

La alcalinidad de un agua corresponde a la presencia de bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos.

El agua a analizar debe conservarse preferentemente en recipientes de polietileno o en vidrio borosilicatado y analizarla dentro de las 24 horas de la toma de muestra.

La determinación está basada en la neutralización de un cierto volumen de agua por un ácido mineral diluido, en presencia de un indicador apropiado.

Reactivos:

- Solución de HCl o H_2SO_4 N/50
- Solución de fenolftaleína en alcohol 0.5 %
- Solución de anaranjado de metilo 0.5 %
- Agua destilada exenta de CO_2 (ebullición 15')

Determinación de los carbonatos CO_3^{2-} (F):

A 100 ml del agua problema añadir dos o tres gotas de fenolftaleína. Ausencia de coloración indicará la no presencia de carbonatos. Si aparece una coloración rosada, valorar con ácido hasta viraje del indicador a incoloro.

Determinación de bicarbonatos HCO_3^- (M):

A 100 ml de agua problema añadir dos o tres gotas de la solución naranja de metilo y valorar con ácido hasta viraje de rojo a naranja.

Cálculos:

(a) Alcalinidad total

$$\text{mg/L de } CaCO_3 = \frac{V . N . 50}{\text{vol. de muestra}} \cdot 1000$$

(b) Carbonatos

V . N . 30

$$\text{mg/L de CO}_3^{2-} = \frac{\text{vol. de muestra}}{\text{vol. de muestra}} \cdot 1000$$

(c) Bicarbonatos

V . N . 61

$$\text{mg/L de HCO}_3^- = \frac{\text{vol. de muestra}}{\text{vol. de muestra}} \cdot 1000$$

Relaciones de alcalinidad

	F = 0	F < M/2	F = M/2	F > M/2	F = M
OH ⁻	0	0	0	2F-M	M
CO ₃ ²⁻	0	2F	M	2(M-F)	0
HCO ₃ ⁻	M	M - 2F	0	0	0

3.4.6.- Sulfatos

El ión SO_4^{2-} se precipita al estado de BaSO_4 añadiendo un exceso de BaCrO_4 . A continuación se añade NH_4OH en exceso, permaneciendo en solución únicamente u-

na concentración de CrO_4^{2-} equivalente a la concentración inicial de SO_4^{2-} precipitando el exceso de CrO_4^{2-} en forma de BaCrO_4 . La valoración de este exceso de CrO_4^{2-} que no ha precipitado permite calcular la concentración de SO_4^{2-} en la muestra.

Técnica de la valoración:

a) A 50 cc del agua a analizar, una vez filtrada, se añaden gota a gota y agitando, 5 cc de una solución de BaCrO_4 en medio clorhídrico. La precipitación se lleva a cabo a una temperatura cercana al punto de ebullición de la muestra: $90^\circ - 100^\circ \text{C}$.

b) Se deja en reposo 30 minutos.

c) Se añaden 2 cc de NH_4OH concentrado.

d) Se deja en reposo 10 minutos.

e) Se filtra a través de papel de filtro de poro muy fino. Si el filtrado pasa turbio se vuelve a filtrar a través del mismo papel. No es necesario filtrar toda la suspensión, sino lo suficiente para llenar las cubetas del espectrofotómetro.

f) El filtrado se lleva al espectrofotómetro, el cual debe de estar provisto de un filtro, prisma o red de difracción que permita trabajar con una longitud de onda de 430 milimicras.

g) Se lee el valor de la absorción correspondiente, utilizando como referencia de lectura una muestra de agua destilada en la que se ha efectuado un tratamiento similar con BaCrO_4 , NH_4OH , etc.

Este valor de absorción se lleva a la curva tipo y por interpolación se deduce la concentración de SO_4^{2-} .

Preparación de la solución de BaCrO_4 :

Cinco gramos de BaCrO_4 se disuelven en 500 cc de HCl 1/4 (200 cc en HCl concentrado y 800 cc de agua). Se filtra y el filtrado se diluye hasta 1 litro.

Preparación de la curva tipo:

Se toman fracciones de 50 cc de una serie de soluciones patrones de concentraciones decrecientes de SO_4^{2-} a partir de 100 mg/L aproximadamente. También se toman 50 cc de agua destilada, muestra a la que se denomina "blanco". A todas estas muestras, incluido el "blanco" se les somete al tratamiento descrito en la técnica de valoración. El filtrado final se lleva al espectrofotómetro midiendo la absorción frente al "blanco" como referencia.

Ejemplo, realizado en un Espectrofotómetro ELKO II
cubetas prismáticas de 2 cm de lado interno.

<u>Muestra</u>	<u>mg/l SO_4^{2-}</u>	<u>Absorción</u>
1	106,5	0,930
2	79,9	0,760
3	53,2	0,530
4	26,6	0,265
5	13,3	0,138
6	5,3	0,056
7	2,7	0,019

Con estos datos se dibuja la curva tipo, colocando
en abscisas concentraciones y en ordenadas absorciones.

3.4.7.- Calcio.

Fundamento:

El ácido etilendiaminotetracético EDTA y sus sales,
conocidas como complexonas, forman complejos internos
solubles con el ión Ca^{2+} entre otros. A su vez, este ión
forma un complejo coloreado con algunos indicadores ta-
les como la murexida (purpurato amónico), ácido calcon-
carboxílico, etc., o mezcla de ellos. Estas reacciones
dependen del pH y para el ión calcio, la valoración se

efectúa en medio fuertemente alcalino. Cuando se añade la complexona a la muestra de agua a pH indicado y con el indicador formando complejo con el metal, se produce un desplazamiento, formándose el complejo del ión con la complexona, cambiando el color de la disolución en el punto de equivalencia.

Toma de muestra:

Se toma directamente en aguas naturales cuidando de que sea representativa. La muestra se filtra y se diluye si es necesario para que la concentración de calcio sea inferior a 150 mg/L.

Reactivos.

Solución 0.01 M de complexona III (sal disódica del ácido etilendiaminotetracético) (3.7224 g/L), conteniendo 0.1 ml de $MgCl_2$ molar por litro.

Solución de hidróxido sódico 1 N (40 g/L)

Solución patrón de Ca, 0.1 N. Se obtiene disolviendo 0.500 g de $CaCO_3$ en 20 ml de HCl 1:5 y llevando a 1 litro con agua destilada.

Indicador sólido compuesto por una mezcla homogénea y pulverizada de 0.75 g de calcón, 0.25 g de murexida y 100 g de K_2SO_4 o NaCl secos.

Procedimiento.

Se toman 25 ml de la muestra, añadiendo 2 ml de la disolución de NaOH o un volumen suficiente para alcanzar un pH 12-13. Se añade a continuación con una espátula una cantidad del reactivo indicador citado anteriormente, hasta que la muestra tenga un color rojo burdeos. Seguidamente se valora la muestra con solución 0.01 M de complexona III hasta observar el viraje de rojo a violeta azulado.

Los resultados se expresan en mg ó meq de Ca por litro de agua (1 meq = 20 mg).

Cálculo de los resultados.

$$\text{mg/L de Ca} = 16 V \cdot f$$

siendo V los ml consumidos en la valoración y f el factor de la solución de complexona III frente al indicador.

3.4.8.- Magnesio.

Fundamento:

Al igual que con el calcio, el ácido etilendiaminotetracético (EDTA) y sus sales forman complejos internos

solubles con el ión Mg^{2+} . A su vez, éste ión forma un complejo coloreado con algunos indicadores tales como el negro de eriocromo T dependiendo estas reacciones del pH. En el caso del Mg se trabaja a pH de alrededor de 10

Cuando se añade la complexona a la muestra de agua a pH adecuado y con el indicador formando complejo con el metal, se produce un desplazamiento, formándose el complejo ión complexona, cambiando el color de la disolución en el punto de equivalencia.

Si existe calcio en la solución a valorar, éste ión reacciona con la complexona, de manera idéntica al magnesio, por lo que en realidad con la técnica que se propone lo que se determina es la suma de calcio y magnesio. Por esto, al resultado encontrado habrá que deducir el valor del calcio encontrado según la técnica descrita anteriormente.

Toma de muestras:

Directamente en aguas naturales, cuidando de que sea representativa.

Preparación de la muestra:

La muestra se filtra y se diluye, si es necesario,

para que la concentración de magnesio y calcio sea inferior a 200 mg/L.

Reactivos necesarios:

Solución 0.01 M de complexona III

Solución reguladora de NH_4Cl y amoníaco, formada por una mezcla de 67.5 g de NH_4Cl y 570 ml de amoníaco concentrado, completando 1 L con agua destilada.

Solución patrón 0.01 N de calcio, que se obtiene disolviendo 0.500 g de CaCO_3 en 20 ml de HCl 1:5 y llevando a 1 litro con agua destilada.

Negro de eriocromo T sólido al 1 % en NaCl .

Procedimiento:

A 25 ml de muestra se añade 1-2 ml de solución reguladora de NH_4Cl y negro de eriocromo T hasta que la muestra tenga un color rojo burdeos. Seguidamente se valora con la solución 0.01 M de complexona hasta viraje a color azul, anotando los ml consumidos (V_1).

Expresión de los resultados:

En mg ó meq de Mg^{2+} por litro de agua (1 meq = 12.1 mg).



Cálculo de los resultados:

$$\text{mg/L de Mg} = 9.72 (V_1 \cdot f' - V \cdot f)$$

donde:

V_1 = ml de solución de complexona 0.01 M gastados en la valoración.

V = ml de solución de complexona 0.01 M gastados en la valoración complexométrica del ión Ca.

f' = factor de la solución de complexona frente a la solución patrón con indicador de negro eriocromo T.

Observación: Si se quiere expresar el contenido de Ca + Mg en grados de dureza franceses (1 grado de dureza francés igual a 10 mg/L de CaCO_3) o en mg CaCO_3 /100 ml de muestra, multiplicar $V_1 f'$ por 4.

3.4.9.- Sodio

Método por fotometría de llama-emisión.

Fundamento:

Cuando a través de una llama se vaporiza una solución acuosa conteniendo el elemento a analizar, éste emite una radiación característica cuya intensidad es función lineal de su concentración.

Toma de muestras:

Directamente en aguas naturales, cuidando de que sea representativa.

Material necesario:

Fotómetro de llama capaz para medidas a 580-590 nm.

Equipo normal de material de vidrio.

Reactivos necesarios:

Solución patrón de 1.000 mg Na/L. Se pesan 2.542 g de cloruro sódico, reactivo análisis, previamente desecado y se disuelven en agua desionizada, completando hasta 1 L.

Soluciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg Na/L. Diluyendo partes alícuotas de la solución anterior a volumen conveniente.

Soluciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg Na/L, diluyendo partes alícuotas de las soluciones anteriores a volumen conveniente.

Procedimiento:

Después de unos 30 minutos de calentamiento y estabilización normal del espectrofotómetro, se aspira a la llama de aire butano o propano, una solución de 100 mg de Na/L y con la transmisión colocada en 100 % se re-

corre ligeramente el espectro en las proximidades teóricas de la longitud de onda del sodio. El máximo desplazamiento a la izquierda - que es con aumento de la luminosidad - denota aquella con la que harán las determinaciones, ya seleccionada la longitud de onda, de 586 nanómetros.

Las curvas de calibrado se construyen midiendo las transmitancias para cada solución preparada de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg/L y las 2, 4, 6, 8 y 10 mg Na/L, la primera para concentraciones normales y la segunda para concentraciones menores. A continuación se aspira la muestra, que no necesita preparación alguna, ya que las posibles interferencias se suelen presentar a concentraciones bajas y no tienen realmente efecto sobre la determinación del sodio.

Expresión de los resultados:

En mg o meq de Na por litro de agua (1 meq = 23 mg).

Cálculo de los resultados:

Por interpolación a partir de las curvas de calibrado.

3.4.10.- Potasio

Por fotometría de llama-emisión.

Fundamento:

Como el sodio.

Material necesario:

Fotómetro de llama capaz para medidas a 760-770 nm.

Equipo normal de material de vidrio.

Reactivos necesarios:

Solución patrón de 1.000 mg K/L. Se pesan 1.907 g de cloruro potásico para análisis, previamente desecado y se disuelven en agua desionizada, aforando a 1 litro.

Soluciones 10, 20, 40, 60, 80 y 100 mg K/L. Por dilución de partes alicuotas de la solución anterior a volumen conveniente.

Soluciones de 2, 4, 6, 8 y 10 mg K/L. Diluyendo partes alicuotas de las soluciones anteriores a volumen conveniente.

Procedimiento.

Se selecciona la longitud de onda aspirando a la llama de aire-butano o propano, una solución de 100 mg K/L recorriendo cuidadosamente las proximidades de 765

nm hasta encontrar aquella en que se logra la mayor intensidad luminosa. Las curvas de calibrado se obtienen con las soluciones de 10, 20, 40, 60, 80 y 100 y las de 2, 4, 6, 8 y 10 mg K/L.

A continuación se aspira la muestra que no necesita ninguna atención especial, ya que, en general, el método no presenta interferencias.

Expresión de los resultados:

En mg o meq de K por litro de agua (1 meq = 39 mg).

Cálculo de los resultados:

Por interpolación a partir de las curvas de calibrado.

3.4.11.- Sílice disuelta.

Fundamento:

El método se basa en medir la intensidad del color desarrollado por la reducción del ácido silicomolibdico con una mezcla de metabisulfito, sulfito y ácido 1-amino-2-naftol-4-sulfónico, empleando ácido tartárico para evitar la interferencia del fósforo.

Toma de muestras:

Las muestras deben tomarse y almacenarse en recipientes de plástico.

Preparación de la muestra:

Aparte del filtrado, no se requiere preparación especial.

Aparatos necesarios:

Espectrofotómetro, con paso de luz de hasta 4 cm, utilizable a 810 nanómetros o colorímetro con filtro cuya transmitancia máxima se encuentre en el intervalo 800-825 nm.

Reactivos necesarios:

Agua exenta de sílice (destilada y tratada con amberlita IRA 400, o similar).

Solución ácida de molibdato: Disolver 90 g de molibdato amónico $\text{Mo}_2\text{O}_7 \cdot (\text{NH}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 800 ml de agua a la temperatura ambiente. Diluir 60 ml de H_2SO_4 del 98 % en unos 100 ml de agua exenta de sílice, lentamente y agitando. Dejar enfriar. Añadir el ácido a la solución de molibdato y diluir a 1 litro.

Solución de ácido tartárico: al 28 % (peso/volumen)

Solución reductora: Disolver 2.4 g de sulfito sódico

co ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) y 0.2 g de ácido 1-amino-naftol-4-sulfónico en unos 70 ml de agua. Añadir 14 g de metabisulfito potásico (KHS_2O_6), agitando hasta disolver y diluir a 100 ml. Este reactivo debe ser preparado cada semana.

Solución patrón de sílice: Fundir 1 g, exactamente pesado, de sílice seca pura en un crisol de platino con 5 g de carbonato de sodio anhidro y calentar hasta licuación completa del contenido del crisol. Enfriar, disolver en agua y diluir a 1 litro en matraz aforado. La solución así preparada contiene 1.000 mg de sílice/L. Preparar por dilución una solución conteniendo 10 mg/L de sílice.

Procedimiento.

En un matraz aforado de 100 ml, depositar, con pipeta, una parte alícuota del agua problema y diluir a unos 50 ml con agua exenta de sílice. En otro matraz de 100 ml depositar la misma cantidad de agua, exenta de sílice, para realizar una prueba en blanco.

Añadir 2.5 ml de solución ácida de molibdato a ambos matraces y mezclar inmediatamente. Unos 10 minutos mas tarde añadir 2.5 ml de solución de ácido tartárico y mezclar. Unos 5 minutos después añadir 2.0 ml del reductor, homogeneizar y diluir a 100 ml. Entre 15 minutos y

24 horas más tarde (1 hora si las muestras contienen fósforo), medir la intensidad de color en cubeta de 4 cm a 810 nanómetros. Se obtendrá una intensidad óptica (absorbancia) de 1.0 aproximadamente, para concentraciones entre 0.65 y 0.70 mg/L de sílice.

Curva de calibrado: Tomar partes alicuotas de la solución de 10 mg/L de sílice y tratarlas exactamente igual que la muestra problema. Con los datos obtenidos se prepara la correspondiente gráfica patrón.

Expresión de los resultados:

En mg de SiO_2 por litro de agua.

Cálculo de los resultados:

Por interpolación en la curva de calibrado de los valores de transmitancia o absorbancia leídos con la muestra.

3.4.12.- Nitratos.

Método colorimétrico basado en la reacción de los nitratos con brucina en medio sulfúrico.

Fundamento:

Al reaccionar, en medio sulfúrico, los nitratos con

la brucina se origina un color amarillo que se utiliza para la valoración cuantitativa de los primeros. La intensidad del color no sigue rigurosamente la ley de Beer, pero al trazar la gráfica transmitancia-concentración del ión nitrato se obtiene una curva regular.

Interferencias:

La muestra de agua no debe contener agentes oxidantes o reductores fuertes.

Toma de muestras:

Para evitar cambios en el balance de nitrógeno, por la actividad biológica, la valoración se debe realizar inmediatamente después del muestreo. Si no es posible, las muestras se deben almacenar a una temperatura próxima al punto de congelación, o bien preservarlas mediante la adición de 1.0 ml de H_2SO_4 concentrado por litro de muestra, siendo necesario neutralizar a pH 7 en el momento de proceder al análisis.

Material necesario:

Espectrofotómetro de luz visible, con paso de luz de 1 cm o mayor, o fotómetro de filtro, equipado con filtro violeta que tenga la transmitancia máxima entre 400 y 425 nm.

Pipeta de seguridad.

Matraces aforados de 50 ml.

Baño termostático.

Reactivos necesarios:

Solución madre de nitrato. Disolver 0.815 g de KNO_3 anhidro en agua hasta 1 litro. 1 ml equivale a 0.5 mg de NO_3^- .

Solución patrón de nitrato. Diluir 100 ml de la solución madre a 1 litro con agua destilada. 1 ml equivale a 0.05 mg de NO_3^- .

Reactivo brucina-ácido sulfanílico. Disolver 1 g de sulfato de brucina y 0.1 g de ácido sulfanílico en 100 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Acido sulfúrico concentrado.

Solución de arsenito sódico. Disolver 0.5 g de NaAsO_2 en agua hasta 100 ml.

Solución de cloruro sódico. Disolver 30 g de NaCl en agua hasta 100 ml.

Procedimiento:

Si la muestra contiene cloro residual, elimínese agregando a 100 ml de la misma, 5 gotas (0.25 ml) de solución de arsenito sódico.

A continuación introducir en matraces aforados de 50 ml 10 ml de muestra o una parte alícuota diluida a 10 ml. Agreguese 2 ml de solución de NaCl. Mezclar cuidadosamente a mano. Añadir 10 ml de reactivo brucina-ácido sulfanílico y llevar la solución a 95-100° C en baño termostático donde se mantendrá durante veinte minutos exactos. Dejar enfriar. Añadir agua destilada hasta el enrase y dejar enfriar. Enrasar cuidadosamente a 50 ml homogeneizar y medir el color obtenido a 410 nm.

Es imprescindible llevar un blanco y un juego de patrones con cada serie de muestras.

La concentración de la muestra en NO_2^- se obtiene a partir de la curva conseguida con las soluciones patrón.

Expresión de los resultados.

En miligramos de NO_2^- /litro. Si se desea expresar en mg de N de NO_2^- /litro multiplíquese por 0,227

Límite inferior de detección.

0.5 mg de NO_2^- /litro.

3.4.13.- Fluoruros.

Fundamento: El método electro selectivo tiene como fundamento la medida de la diferencia de potencial que

se establece entre dos electrodos, uno selectivo y otro de referencia, debida a la relación de actividades de los iones fluoruro del interior y del exterior del electrodo selectivo, puesto que los demás componentes del sistema son constantes.

Interferencias.

En soluciones alcalinas, el ión OH^- a una concentración superior a la décima parte de la concentración del ión fluoruro, dificulta la respuesta de los electrodos.

Los iones Si^{4+} , Al^{3+} y Fe^{3+} forman complejos con el ión fluoruro, no detectable por el electrodo selectivo. Para evitar la formación de complejos debe regularse el pH entre 5 y 6, y sustraer o enmascarar los cationes formadores de complejos. Para ello se utiliza una de las soluciones amortiguadoras descritas más adelante.

En soluciones de pH inferior a 5, el ión fluoruro forma H_2F_2 no disociado.

Toma de muestras:

Las muestras se toman y se conservan en recipientes de plástico.

Material necesario:

Electrodo selectivo para ión fluoruro. Es un elec-

trodo de membrana cuya selectividad es producida por un disco de fluoruro de lantano soldado al extremo de un tubo de plástico en cuyo interior hay una solución de NaF y NaCl.

Electrodo de referencia apropiado para esta determinación. Puede utilizarse uno de doble unión, cuyo departamento interno contiene solución saturada de KCl y el externo una solución normal respecto a KNO_3 y NaCl.

Medidor específico de actividad iónica o, en su defecto, potenciómetro de escala expandida.

Agitador magnético.

Reactivos necesarios.

Solución madre, conteniendo 100 mg de F^- por litro. Disolver 0.2210 g de NaF, previamente desecado a 110°C durante 4 horas, y llevar a un litro con agua destilada.

Solución patrón de F^- . A partir de la solución madre, obtener soluciones conteniendo 0.10 y 1.00 mg de F^- por litro.

Solución amortiguadora (TISAB), compuesta por 57 ml de ácido acético glacial, 58.5 g de NaCl y 4 g de CDTA (ciclohexilen-(1'2)-dinitrilo-tetracetato disódico monohidrato), NaOH 5 N en cantidad suficiente para que el pH se sitúe entre 5.0 - 5.5 (alrededor de 150 ml) y agua destilada hasta 1 litro.

Solución amortiguadora (TISAB). Conteniendo en 1 litro: 58.5 g de NaCl, 15 ml de ácido acético glacial, 102.1 g de acetato sódico trihidratado (61.53 g si es anhidro) y 0.3 g de citrato sódico dihidratado (0.4 g si tiene 11 moles de agua). Esta solución debe tener un pH comprendido entre 5.0 - 5.5

Procedimiento.

Poner el aparato de medida en funcionamiento con los electrodos selectivo y de referencia conectados.

Colocar en vasos de 100 ml, 25 ml de soluciones tampón conteniendo respectivamente 0.10 y 1.00 mg de F⁻/L y añadir a cada una de estas soluciones, 25 ml de TISAB.

Introducir los electrodos en la solución patrón más diluida, poner en marcha el agitador magnético y esperar a que se estabilice la lectura, anotándola.

Sacar los electrodos, lavarlos con agua destilada e introducirlos en la solución patrón más concentrada. Operar como antes.

Si la cadena de electrodos funciona correctamente, la diferencia entre ambas lecturas deberá ser aproximadamente de 59 mV a 20° C.

Operar acto seguido de idéntica manera con las muestras preparadas como las soluciones patrón y a la misma temperatura.

Expresión de los resultados:

En mg de flúor por litro.

Cálculo de los resultados:

A partir de la gráfica obtenida con las soluciones patrón, empleando papel semilogarítmico.

Límite inferior de detección:

0.02 mg de Flúor por litro.

3.4.12.- Aluminio.

Fundamento.

El método colorimétrico se basa en que las soluciones diluidas de aluminio a pH 6.0 dan con la eriocromocianina un complejo de color que varía del rojo al violeta, susceptible de medida colorimétrica a 535 nm. La intensidad del color es función de la concentración del aluminio, del tiempo de reacción, de la temperatura, del pH y de la presencia de iones interferentes.

Toma de muestras.

Las muestras deben tomarse en recipientes, preferentemente de plástico, lavados con ácido clorhídrico y aclarados con agua destilada. Se analizarán lo antes posible.

Si se pretende determinar solamente el aluminio disuelto, la filtración deberá hacerse a través de una membrana de 0.45 micras. El papel de filtro, el algodón y la lana de vidrio no son apropiados porque absorben gran parte del aluminio disuelto.

Interferencias.

Para compensar el color y la turbidez, si los hubiere, se prepara un blanco complejando el aluminio con EDTA. Si existen hierro y manganeso, se reducen con ácido ascórbico. Si la muestra es alcalina, se acidula hasta viraje del naranja de metilo.

Las sustancias que producen mayor interferencia son los fluoruros y los polifosfatos. La influencia de los primeros se compensa con la adición de fluoruros a los patrones de medida y la de los segundos, reduciéndolos a ortofosfatos, ya que éstos sólo interfieren por encima de 10 mg/L.

Debe tenerse en cuenta que el Circonio y el Berilio pueden dar coloración con la EDTA.

Material necesario.

Espectrofotómetro o colorímetro con filtro, cuya transmisión máxima tenga lugar a 520-540 nm y paso de luz de 1 cm o mayor.

Reactivos.

Solución concentrada de aluminio.

a) Disolver 500 mg de aluminio metálico R.A. en 10 ml de HCL concentrado, calentando suavemente. Completar a 1 litro con agua destilada.

b) Disolver 8.792 g de $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (alumbre potásico) en agua destilada, completando hasta 1 litro.

Solución patrón. Diluyendo 10.00 ml de cualquiera de las soluciones anteriores hasta 1 litro se obtiene otra en la que 1 ml contiene 0.005 mg de aluminio. Se preparará diariamente.

Acido sulfúrico 6 N y 0.02 N.

Acido ascórbico al 1 % de preparación diaria.

Solución reguladora: Disolver 136 g de acetato sódico trihidratado en agua destilada. Añadir 40 ml de ácido acético 1 N y completar a un litro con agua destilada.

Eriocromocianina R. Disolver 300 mg del reactivo en unos 50 ml de agua destilada. El valor del pH, que será alrededor de 9, se ajusta a 2.9 empleando ácido acético al 50 %. Se completa a 100 ml con agua destilada. Esta solución es estable por lo menos durante un año.

Solución diluida de eriocromocianina. Diluir 10.0 ml de la solución anterior hasta 100 ml.

Indicador. Anaranjado de metilo o una mezcla de verde de bromocresol y rojo de metilo.

EDTA 0.01 M. Pesar 3.7 g de la sal disódica del ácido etilendiaminotetracético y disolverlos en agua destilada, completando 1 litro.

Hidróxido sódico 1 N y 0.1 N.

Preparación de la curva de calibrado:

Se prepara la serie entre 0 y 0.25 mg/L. Colocando el volumen de solución patrón necesario, se diluye hasta 25 ml, se añade 1 ml de solución 0.02 N de H_2SO_4 y se mezcla; se adiciona 1 ml de la solución de ácido ascórbico y se mezcla de nuevo. Se añaden 10 ml de solución reguladora y 5 ml de solución de ericromocianina. Se mezcla y se diluye inmediatamente hasta 50 ml. Después de 5 minutos y antes de 15 se mide a 535 nm.

Procedimiento:

En ausencia de fluoruros y polifosfatos.

Tomar 25 ml de muestra o una parte alícuota diluida a 25 ml. Añadir unas gotas de indicador y valorar con H_2SO_4 0.02 N. Anotar el gasto y desechar la muestra.

A otras dos muestras similares y a temperatura ambiente añadir la misma cantidad de H_2SO_4 anotada anteriormente mas 1 ml de exceso.

A una de estas dos muestras se le añade 1 ml de la solución de EDTA para complejar el aluminio que va a ser

vir como blanco.

Adicionar ahora a las dos muestras, 1 ml de ácido ascórbico y 10 ml de solución reguladora. Por último, añadir 5.0. ml de eriocromocianina, mezclar y diluir a 50 ml. Dejar desarrollar el color 5 minutos y efectuar la lectura antes de 15 minutos.

En presencia de fluoruros:

Se determina previamente su concentración y se añadirá a cada patrón la cantidad necesaria para igualar su concentración con la de la muestra.

3.4.15.- Hierro.

Método colorimétrico.

Fundamento:

El hierro en forma ferrosa reacciona con la o-fenantrolina formando un quelato de color rojo anaranjado cuya intensidad es independiente del pH entre 2 y 9, aunque para su rápida aparición es necesario operar a un pH comprendido en el intervalo 2.9-3.5. El método sigue la ley de Lambert-Beer.

Interferencias:

Aunque no es probable que en aguas naturales norma-

les se encuentren los iones que pueden producir interferencias, estos son principalmente los fosfatos; el cromo, el zinc en concentraciones que excedan 10 veces las del hierro, el cobre y el cobalto por encima de 5 mg/L; el níquel por encima de 2 mg/L, y la plata, cadmio, mercurio y molibdeno que precipitan con la fenantrolina. La ebullición inicial en presencia de un ácido, elimina los cianuros y los nitritos, que de otra forma también interfieren. Los oxidantes enérgicos pueden interferir si están presentes en concentraciones elevadas, ya que destruyen la hidroxilamina; la adición de ésta en exceso, elimina los errores por esta causa. También son causa de interferencia el color y la turbidez, pero puede recurrirse a la compensación fotométrica.

Toma de muestras:

En aguas naturales se toma directamente, cuidando de que sea representativa. Las determinaciones se deben realizar lo antes posible después del muestreo. Si la muestra se acidula se puede conservar más tiempo.

Material necesario:

Espectrofotómetro. Zona visible (400-700 nanómetros) o colorímetro con filtro cuya transmitancia óptima se encuentre entre 500-525 nm. Ambos con paso de luz de

1 cm o mayor.

Equipo normal de material de vidrio exento de hierro, por lo que previamente debe lavarse con ácido clorhídrico concentrado y enjuagar con agua destilada antes de su uso.

Reactivos necesarios:

Todos los reactivos deben tener un bajo contenido de hierro, e igualmente se necesita agua destilada exenta de hierro. Para la conservación se recomiendan frascos de tapón esmerilado.

Acido clorhídrico concentrado, r.a.

Solución amortiguadora de acetato amónico. Disolver 250 g de $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ en 150 ml de agua destilada. Agregar 700 ml de ácido acético glacial y diluir a 1 litro.

Solución de hidroxilamina al 10 % Disolver 10 g de clorhidrato de hidroxilamina, $\text{HCl} \cdot \text{NH}_2\text{OH}$ en 100 ml de agua destilada.

Solución de o-fenantrolina al 1 % Disolver 1 g de clorhidrato de 1,10, o-fenantrolina monohidrato, r.a., en 100 ml de agua destilada. Se debe desechar si se oscurece la solución.

Solución madre de hierro. Se puede preparar de la manera siguiente:

a) Con alambre de hierro electrolítico o "alambre

de hierro para valoraciones". Pesar 0.200 g de alambre, disolverlo en 20 ml de H_2SO_4 6N. Pasarlo a un matraz aforado de 1 litro, diluyendo hasta el aforo con agua destilada exenta de hierro y homogeneizarlo. Esta solución madre contiene 0.20 mg de hierro por ml.

Soluciones intermedias de hierro. Se preparan el mismo día que van a utilizarse.

I. Se toman 50 ml de solución patrón madre de hierro y se diluye en un matraz aforado hasta 1 litro. Esta solución contiene 0.01 mg de hierro en 1 ml.

II. Se toman 100 ml de la solución anterior I y se diluye en un matraz aforado hasta 1 litro. Esta solución contiene 0.001 mg de hierro en 1 ml.

Preparación de los patrones.

Se miden cuidadosamente, con pipeta, volúmenes previamente calculados de las soluciones intermedias de hierro (la solución intermedia más diluida se debe usar para valorar porciones de 0.001 a 0.010 mg) y se colocan en matraces aforados de 50 ml diluyendo hasta la marca y siguiendo el procedimiento operatorio que se indica a continuación.

Procedimiento.

Para determinar el hierro total se agita cuidadosa-

mente la muestra y se miden 50 ml en un matraz Erlenmeyer de 125 ml. Se agregan 2 ml de HCl concentrado y 1 ml de reactivo de hidroxilamina, unas perlas de vidrio y se calienta a ebullición, dejando hervir suavemente durante 5 minutos para que todo el hierro quede disuelto. Se deja enfriar a la temperatura ambiente, se pasa a un matraz aforado de 100 ml, y se le agrega 10 ml de solución amortiguadora de acetato y 2 ml de solución de fenantrolina, diluyendo hasta 100 ml con agua destilada. Se homogeneiza cuidadosamente y se deja reposar durante 15 minutos para alcanzar el máximo desarrollo de color.

Pasado este tiempo se lee en el aparato de medida a 510 nanómetros, usando como referencia agua exenta de reactivos.

Intervalo de aplicación:

Con este método se pueden determinar directamente concentraciones de hierro total entre 0.02 y 4 mg/L. Concentraciones más elevadas se pueden determinar realizando diluciones.

Expresión de los resultados:

En mg de Fe por litro de agua.

Cálculo de los resultados:

Por interpolación en las curvas de calibrado (obtenidas con las soluciones patrón).

3.4.16.- Determinación conjunta de zinc, cadmio, plomo y cobre.

Método polarográfico.

Principio:

La determinación por voltametría inversa (redisolución anódica) de Zinc, Cadmio, Plomo y Cobre conjuntamente, se hace utilizando el electrodo de gota de mercurio estacionaria y calculando la concentración mediante la utilización de patrones internos.

Material.

Material normal de laboratorio que debe lavarse con ácido clorhídrico diluido y enjuagarse con agua ultrapura.

Polarógrafo equipado con:

Temporizador

Electrodo de trabajo: de gota de Hg estacionario.

Electrodo de referencia: Ag/AgCl con KCl 3M como electrolito.

Electrodo auxiliar: electrodo de platino.

Reactivos:

Todos los reactivos utilizados deberán ser de calidad ultrapura.

Agua ultrapura

Electrolito para el electrodo de referencia: solución 3 M de KCl

Electrolito soporte: Tampón de acetato de sodio pH 3.25

Disolver 4 g de hidróxido sódico en 500 ml de agua ultrapura, añadir 11,46 g de ácido acético glacial y ajustar el pH a 3.25 con ácido perclórico. Finalmente completar a 1 litro con agua ultrapura.

Patrones:

Solución patrón 1000 mg/L.

- Disolver 1.600 mg de nitrato de plomo en agua ultrapura, enrasando a 1 litro en matraz aforado, 1 ml = 1 mg de Pb^{2+} .

- Disolver 4.400 mg de sulfato de zinc ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) en agua ultrapura, enrasando a 1 litro en matraz aforado, 1 ml = 1 mg de Zn^{2+} .

- Disolver 6.846 mg de sulfato de cadmio ($CdSO_4 \cdot 8H_2O$) en agua ultrapura, enrasando a 1 litro en matraz aforado, 1 ml = 1 mg de Cd^{2+} .

- Disolver 3.930 mg de sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) en agua ultrapura, enrasando a 1 litro en matraz aforado, 1 ml = 1 mg de Cu^{2+} .

Solución patrón, 10 mg/L.

- Diluir a 1/1-- (V:V) conjuntamente cada una de las soluciones patrón de 1000 mg/L en un matraz aforado de 100 ml con agua ultrapura.

20 μL = 0.2 μg Zn + 0.2 μg Cd + 0.2 μg Pb + 0.2 μg Cu

Procedimiento.

Condiciones de trabajo del polarógrafo.

Método DP50

- Tiempo de preelectrolisis (preconcentración):

Con agitación : 1 minuto

Sin agitación : 40 segundos

- Potencial de preelectrolisis : - 1.15 V

- Potencial final de barrido: + 0.15 V

- Velocidad de barrido ($dU \cdot dt^{-1}$) : +10 mV/s

- I/ L : 1 nA/mm

Determinación.

Ensayo en blanco. Tomar 20 ml de agua ultrapura en el recipiente de polarografía y añadir 1 ml de la solu-

ción tampón de pH 3.25. Eliminar el oxígeno disuelto mediante borboteo de nitrógeno puro durante minutos. Cortar el burbujeo del nitrógeno dejándolo pasar por encima de la superficie de la muestra. Formar la gota de mercurio en el electrodo de trabajo. Comprobar que el extremo del capilar está exento de burbujas de gas. Realizar el polarograma en las condiciones específicas del aparato.

Tomar nota de la altura en mm de los picos que aparezcan en el polarograma que corresponderán a las impurezas de los reactivos.

Repetir el ensayo con el agua problema.

Una vez realizado el polarograma, repetirlo previa adición a la muestra, sin retirarla del aparato, de 20 μ L de solución patrón de 10 mg/L

Calculo:

El potencial de semionda de los elementos a determinar según las condiciones de trabajo fijadas, es el siguiente:

$$\text{Zn}^{2+} = - 1.05 \text{ V}$$

$$\text{Cd}^{2+} = - 0.60 \text{ V}$$

$$\text{Pb}^{2+} = - 0.40 \text{ V}$$

$$\text{Cu}^{2+} = - 0.03 \text{ V}$$

Medir las alturas de los picos de los polarogramas.

H_1 = Altura pico ensayo en blanco en mm.

H_2 = Altura pico de problema en mm.

H_3 = Altura pico de problema + 0.2 μg del metal mm

$$H = H_3 - H_2$$

$$\text{Conc. metal en } \mu\text{g/L} = \frac{1000}{20} \cdot 0.2 \cdot \frac{H_3 - H_1}{H} = 10 \cdot \frac{H_3 - H_1}{H}$$

3.4.17.- Manganeso.

Se midió con Metrohn 646 VA-PROCESSOR por el método RDE-GC-CSV voltametría inversa con electrodo rotatorio de carbón vitrificado (redisolución catódica).

Principio:

El manganeso no forma amalgama con el mercurio. Por ésta razón no se separa de la solución con la gota de mercurio, pero sí con un electrodo de carbón vitrificado. El trabajo se realiza en la región anódica. El Mn^{2+} es oxidado a Mn^{4+} y depositado en el electrodo como MnO_2 y durante la determinación es reducido por la dirección inversa de la corriente a Mn^{2+} el cual pasa de nuevo a

la disolución. La solución es medida y registrada. Esta corriente es proporcional a la cantidad de manganeso que se encuentra en solución.

Reactivos:

Hidróxido amónico, r.a. 25 %

Acido clorhídrico conc. r.a.

Solución de manganeso patrón. Disolver 3.206 mg $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en 10 ml de HCl del 30 % a.r. y llevarla a 1 litro con agua destilada. conc. de Mn = 1 g/L

Determinación:

Tomar 20 ml de la muestra de agua, añadir 0.75 ml de HCl y ajustar el pH a 9.0 con hidróxido amónico. Registrar el voltamograma con los instrumentos siguientes:

E 506

Método DP-50 mV

U_{inicial} + 0.40

U - 0.40

Sensibilidad - 10 nA

Tiempo de gota/tamaño 0.4 s o 1 mm/gota

No desairear

Electrolisis con agitación 60 s

Electrolisis sin agitación 30 s

E_{red}, Mn ap. + 0.18

Determinación de la concentración:

La concentración es determinada por el método normalizado de adición con solución de manganeso estándar. Los blancos para todos los usos químicos deben ser determinados primero y restados de los resultados finales.

3.4.18.- Selenio.

Se midió con Polarografía inversa BM 5-11.

Aparatos:

Polarecord E 506 con equipo complementaria de "Polarografía inversa" BM 5-11.

pH-metro E 632 con microelectrodo de vidrio EA 147.

Agitador magnético E 549.

Reactivos:

Acido sulfúrico extrapuro, 96 %

Acido nítrico extrapuro, pureza analítica 65 %

Hidróxido de sodio, pureza analítica, 32 %

Sulfato de amonio extrapuro.

Na₂EDTA: 0.1 mol/L

Solución patrón de cobre: 0.100 g Cu²⁺/L. Disolver

0.393 g de CuSO₄.5H₂O en agua destilada y completar a 1 litro.

Solución patrón de selenio: 1 g Se^{4+} /L. Disolver 0.323 g de Na_2SeO_3 de pureza analítica en agua destilada y completar a 100 ml.

Preparación de la muestra:

Agua potable y aguas de consumo. Disolver 13.2 g de sulfato de amonio en una muestra de agua de 50 ml. Mezclar con 4 ml de solución $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ y con 7.6 g de sulfato de amonio. Después de una disolución completa de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ desairear 5 minutos con nitrógeno procediendo después a la voltamperometría.

Determinación.

Método	DP
Amplitud	- 30 mV
Electrolisis	30-60 s a - 0.2 V con agitación 10-20 s a - 0.4 V sin agitación
U	- 2 V
Sensibilidad	2.5×10^{-9} A/mm
Gotas/duración	0.4 s o 0.5 mm/gota
EP (DP)	- 0.67 V

El cálculo del contenido se hace por el método de la adición estandar.

3.4.19.- Litio.

Espectrofotometría de absorción atómica

Aparatos:

Las medidas fueron realizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer, mod. 5000 equipado con lámparas de cátodo hueco.

Reactivos:

Disolución patrón de litio: Tritisol Merck especialmente preparado para el análisis de sodio, potasio y litio por espectrofotometría de absorción atómica. A partir de la disolución patrón que contiene 100 ppm de litio se han preparado disoluciones patrones con 0.25 a 2.00 ppm y con 0.025 a 0.200 ppm.

Todas las disoluciones se prepararon con agua destilada, la cual, contrastada con el aparato, no producía ninguna señal en el registrador gráfico.

Toma de muestras:

Directamente.

Determinación:

Longitud de onda 670.8 nm.

Intensidad de corriente 15 mA.

Rendija 1.4 nm.

Energía 75 vatios.

Mechero de una sola ranura de 10 cm.

Llama: aire 55 oxidante

acetileno 20

Curva de calibrado:

Disoluciones acuosas de 0-1.5 ppm.

Procedimiento:

Las muestras de agua se introdujeron directamente en el aparato. En aguas con bajo contenido en litio fueron necesarias condiciones especiales habiendo de reducirse a la mitad el voltaje del amplificador.

La concentración de litio en las aguas se calculó con ayuda de la curva de calibrado, que es lineal en el intervalo de trabajo.

Sensibilidad:

La sensibilidad de la determinación en muestras directas es de hasta 0.1 ppm.

3.4.20.- Estroncio.

Espectrofotometría de absorción atómica.

- 333 -

Aparatos:

Marca: Perkin-Elmer, modelo 5000

Lámpara de estroncio de cátodo hueco, Perkin-Elmer

Preparación de las muestras:

Medida de las muestras tras la adición de lantano
al 1 %

Determinación:

Longitud de onda 460,7 nm.

Intensidad de la corriente 25 mA.

Rendija 1.4 nm.

Energía 69 vatios.

Mechero de una sola ranura de 10 cm.

Llama: aire 40

acetileno 20

Curva de calibrado:

0-5 ppm con adición de lantano al 1 % para evitar
las interferencias de ionización.

Sensibilidad:

Límite de detección entre 5 y 20 $\mu\text{g/L}$

3.4.21.- Molibdeno.

Espectrofotometría de absorción atómica.

Aparatos:

Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin-Elmer, modelo 2280.

Lámpara de molibdeno de cátodo hueco, Perkin-Elmer

Toma de muestras:

Las muestras se diluyen 1:1 con ácido nítrico al 0.4 % y se introducen 20 μ L.

Determinación:

Longitud de onda 313,3 nm

Intensidad de corriente 15 mA.

Rendija 0.7 nm

Energía 75 vatios.

Corrector de fondo de deuterio

Cámara de grafito Perkin-Elmer modelo HGA-400

Tubos de grafito pirolíticos.

Introducción de muestras manual.

Gas de purga argon.

<u>Etapas</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
Temp (°C)	100	600	1700	2700	2700
Rampa(s)	10	10	1	0	0
Hold(s)	20	10	4	5	3
Flujo Ar	300	300	300	stop	300
(mL/min)					

Curva de calibrado:

0-10 $\mu\text{g/L}$ en medio nítrico al 0.2 %

Las muestras se hicieron por triplicado.

Sensibilidad:

Directamente se puede determinar hasta 0.19 $\mu\text{g/L}$.

3.5.- CRITERIOS DIAGNOSTICOS E INDICES.

3.5.1.- Muestra de las poblaciones seleccionadas.

Se estudiaron los dientes en los niños de las poblaciones seleccionadas de ambos sexos, de primero, quinto y octavo de Educación General Básica que corresponden a la edad de 7, 11 y 14 años respectivamente, en los colegios estatales de las diferentes poblaciones.

Así, en Adanero se estudiaron 54 niños, en Candeleja 422, en Cebreros 291, Madrigal de las Altas Torres 279, Santa María del Arroyo 30, Lanzahita 8, Mombeltrán 6, Arenas de San Pedro 59, Arévalo 85 correspondientes a 2 Colegios y Avila 358 correspondientes a 18 Colegios.

3.5.2.- Metodología de la recogida de datos.

3.5.2.1.- Determinación de caries.

La técnica exploratoria sigue la norma descrita por la FDI.¹⁰⁹

Los criterios que se han seguido para indicar la existencia de caries han sido los promulgados por la OMS.¹¹⁰

3.5.2.2.- Índices.

Se han utilizado los índices CAOD y COD. El primero expresa el porcentaje de dientes permanentes por persona que están carreados (C), obturados (O) y ausentes (A) a causa de la caries. El segundo indica los dientes temporales que están carreados (C) o han sido obturados (O).

Los índices CAOD y COD se expresan, en su conjunto, por el cociente cuyo numerador es el total de dientes examinados (CAOD o COD) y el denominador es el total de personas examinadas.

ROCAS METAMORFICAS INDIFERENCIADAS

Barro de Buita.
Arenas de San Tadeo.
Candeleda.

VALLA DOLID

+++ TERCARIO INDIFERENCIADO

Arévalo.
Madrigal de las Altas Torres.
Almaraz.
Santa María del Arroyo.

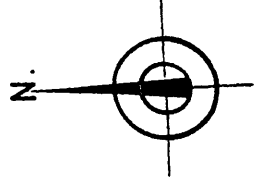
GRANITOS INDIFERENCIADOS

Monasterio.
Lanzuela.
Alcázar del Marqués.
Arilla.
Colares.
Piedrahíta.

SALAMANCA

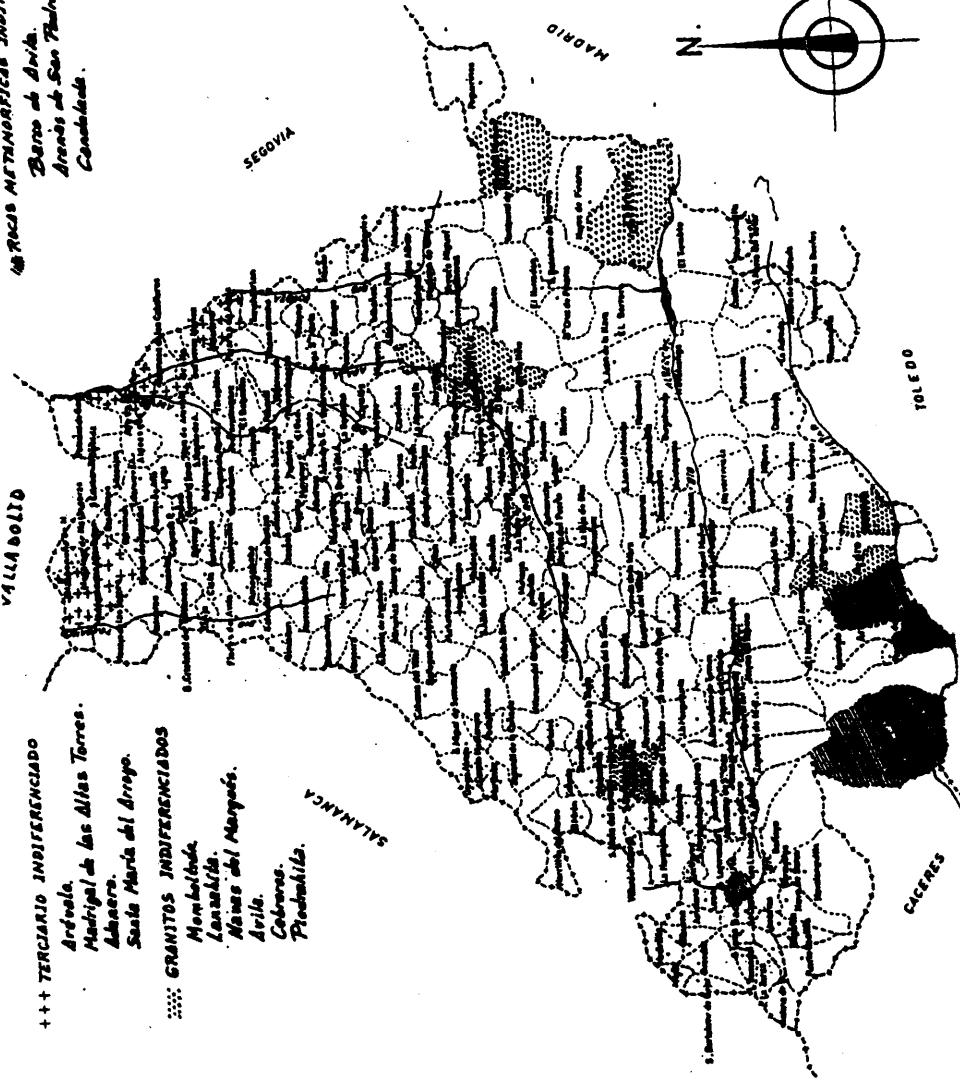
SEGOVIA

MADRID



TOLEDO

CACERES



3.4.- METODO BIOESTADISTICO.

Los resultados se han obtenido mediante la BMPP Statistical Software UCLA, California (1983).

Se han corrido programas de descripción univariante y bivariante de datos, así como el programa de análisis de componentes principales (multivariante).

Dentro del análisis univariante se ha hallado la media aritmética como estadístico de centramiento, que indica el valor central o promedio alrededor del cual se encuentran repartidas las frecuencias.

Como estadísticos de dispersión, que son aquellos que miden la mayor o menor diferencia de los datos respecto al valor central, hemos hallado la desviación típica muestral y el coeficiente de variación.

También se han analizado estadísticos que informan sobre la asimetría y el apuntamiento o curtosis de la función de distribución muestral.

Se han estudiado los intervalos de incertidumbre o confianza que sirven para conocer, con un grado de garan

tía determinado, entre qué límites estará la estimación que se estudia.

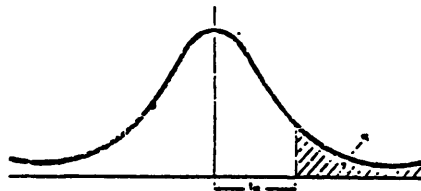
Para el análisis bivalente se han estudiado los estadísticos de covarianza y el coeficiente de correlación. Para ello se ha utilizado la Tabla XXIX.

Para el análisis multivalente, cuyo objetivo es analizar información multidimensional, se han aplicado las técnicas de centrado y estandarización, para así eliminar efectos y pesos arbitrarios de las variables, tanto por efectos aleatorios de otras variables sobre la variable en estudio, como por grandes valores relativos de la media de ciertas variables (centrado), como por grandes valores de la desviación típica (estandarización).

En la presente Tesis se han utilizado los análisis descriptivos, que presentan los resultados de tal forma que sean más fácilmente analizables e interpretables.

Las técnicas utilizadas pretenden, bien reducir el número de variables mediante el análisis de componentes principales, bien formar grupos de individuos o variables mediante la clasificación natural (análisis de agrupamiento).

Table XXIX
DISTRIBUCION DE "STUDENT"



α	0.45	0.4	0.35	0.3	0.25	0.2	0.15	0.1	0.05	0.025	0.01	0.005	0.0005
1	0.148	0.135	0.120	0.107	0.098	0.090	0.083	0.076	0.069	0.061	0.051	0.043	0.036
2	0.142	0.129	0.114	0.101	0.092	0.084	0.077	0.070	0.063	0.055	0.045	0.037	0.030
3	0.137	0.124	0.109	0.096	0.087	0.079	0.072	0.065	0.058	0.050	0.040	0.032	0.025
4	0.132	0.119	0.104	0.091	0.082	0.074	0.067	0.060	0.053	0.045	0.035	0.027	0.020
5	0.128	0.115	0.100	0.087	0.078	0.070	0.063	0.056	0.049	0.041	0.031	0.023	0.016
6	0.125	0.112	0.097	0.084	0.075	0.067	0.060	0.053	0.046	0.038	0.028	0.020	0.013
7	0.122	0.109	0.094	0.081	0.072	0.064	0.057	0.050	0.043	0.035	0.025	0.017	0.010
8	0.120	0.107	0.092	0.079	0.070	0.062	0.055	0.048	0.041	0.033	0.023	0.015	0.008
9	0.118	0.105	0.090	0.077	0.068	0.060	0.053	0.046	0.039	0.031	0.021	0.013	0.006
10	0.116	0.103	0.088	0.075	0.066	0.058	0.051	0.044	0.037	0.029	0.019	0.011	0.004
11	0.115	0.102	0.087	0.074	0.065	0.057	0.050	0.043	0.036	0.028	0.018	0.010	0.003
12	0.114	0.101	0.086	0.073	0.064	0.056	0.049	0.042	0.035	0.027	0.017	0.009	0.002
13	0.113	0.100	0.085	0.072	0.063	0.055	0.048	0.041	0.034	0.026	0.016	0.008	0.001
14	0.112	0.099	0.084	0.071	0.062	0.054	0.047	0.040	0.033	0.025	0.015	0.007	0.000
15	0.111	0.098	0.083	0.070	0.061	0.053	0.046	0.039	0.032	0.024	0.014	0.006	0.000
16	0.110	0.097	0.082	0.069	0.060	0.052	0.045	0.038	0.031	0.023	0.013	0.005	0.000
17	0.109	0.096	0.081	0.068	0.059	0.051	0.044	0.037	0.030	0.022	0.012	0.004	0.000
18	0.108	0.095	0.080	0.067	0.058	0.050	0.043	0.036	0.029	0.021	0.011	0.003	0.000
19	0.107	0.094	0.079	0.066	0.057	0.049	0.042	0.035	0.028	0.020	0.010	0.002	0.000
20	0.106	0.093	0.078	0.065	0.056	0.048	0.041	0.034	0.027	0.019	0.009	0.001	0.000
21	0.105	0.092	0.077	0.064	0.055	0.047	0.040	0.033	0.026	0.018	0.008	0.000	0.000
22	0.104	0.091	0.076	0.063	0.054	0.046	0.039	0.032	0.025	0.017	0.007	0.000	0.000
23	0.103	0.090	0.075	0.062	0.053	0.045	0.038	0.031	0.024	0.016	0.006	0.000	0.000
24	0.102	0.089	0.074	0.061	0.052	0.044	0.037	0.030	0.023	0.015	0.005	0.000	0.000
25	0.101	0.088	0.073	0.060	0.051	0.043	0.036	0.029	0.022	0.014	0.004	0.000	0.000
26	0.100	0.087	0.072	0.059	0.050	0.042	0.035	0.028	0.021	0.013	0.003	0.000	0.000
27	0.099	0.086	0.071	0.058	0.049	0.041	0.034	0.027	0.020	0.012	0.002	0.000	0.000
28	0.098	0.085	0.070	0.057	0.048	0.040	0.033	0.026	0.019	0.011	0.001	0.000	0.000
29	0.097	0.084	0.069	0.056	0.047	0.039	0.032	0.025	0.018	0.010	0.000	0.000	0.000
30	0.096	0.083	0.068	0.055	0.046	0.038	0.031	0.024	0.017	0.009	0.000	0.000	0.000
40	0.092	0.079	0.064	0.051	0.042	0.034	0.027	0.020	0.013	0.005	0.000	0.000	0.000
60	0.088	0.075	0.060	0.047	0.038	0.030	0.023	0.016	0.009	0.001	0.000	0.000	0.000
100	0.084	0.071	0.056	0.043	0.034	0.026	0.019	0.012	0.005	0.000	0.000	0.000	0.000
∞	0.080	0.067	0.052	0.039	0.030	0.022	0.015	0.008	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000

Esta tabla es reproducida de la tabla n.º III del libro de Fisher y Yates Statistical Tables for Biological, Agricultural and Medical Research, publicada por Oliver & Boyd, Ltd., Edimburgo, por autorización de los autores y editores. Publicadas en castellano por Aecosta, S. A. de Edimburgo.

CAPITULO 4

RESULTADOS

4.1.- Tabla de datos y estadísticas univariantes.

En la tabla XXX se muestran los datos que se han analizado en los trece pueblos incluyendo todas las variables estudiadas desde el principio.

Todas las variables de calidad se han pasado de unidades de $\mu\text{g/L}$ a mg/L , para uniformizarlas dimensionalmente.

Los análisis estadísticos se han realizado sobre 20 variables, que son las que presentan información prácticamente completa, ya que en 5 variables la mayoría de sus análisis químicos mostraron valores por debajo del límite de sensibilidad del método analítico seguido, por lo que hubo que eliminarlas por carecer de información suficiente, estas son: litio, estroncio, cadmio, manganeso y nitratos. También se eliminó la dureza por ser una variable calculada a partir de la concentración de calcio y magnesio, y se eliminaron los cloruros por su

nula incidencia a la luz de los conocimientos actuales en la patología bucodental y existir para cuatro pueblos valores por debajo del límite de sensibilidad.

En la Tabla XXXI se consignan los estadísticos univariantes para los 13 pueblos y las 20 variables; se observa en esta tabla los valores de la media, desviación típica (DT), coeficiente de variación (CV), valor mínimo (MIN), valor estudentizado del valor mínimo (tmin), valor máximo (MAX), valor estudentizado del valor máximo (tmax), asimetría (As) y curtosis (Kt). Se observa que el coeficiente de variación no presenta valores significativamente superiores a 1 para ninguna variable, con lo que se puede afirmar que no existen grandes variabilidades de las variables de la calidad química.

Para el CAOD se observa una media de 0.6992 y una desviación típica de 0.5503, con un coeficiente de variación de 0.7871, el intervalo de incertidumbre muestral de la media es, al 95 % del nivel de confianza, de 0.6992 ± 0.3326 .

Mientras que para el COD la media es de 3.0381, con una desviación típica de 0.6282 y un coeficiente de va-

TABLA XXX																			
	pH	Condu	DQO	Dureza	Ca	Mg	SiO2	Cl	SO4	CO3	HCO3	NO3	F	Al	Fe	Zn			
ADAMERO	7.6	360.0	1.7	213.6	66.0	11.6	65.0	37	13.5	0.0	209.0	21.7	0.2200	0.0290	0.0060	0.0710			
AREVALO	7.2	210.0	4.4	70.0	21.0	4.0	19.6	19	0.5	0.0	109.0	0.0	0.1000	0.0120	0.0070	0.1060			
MADRIGAL	8.0	400.0	1.5	106.4	33.6	5.4	41.0	42	12.5	9.6	217.1	26.5	0.0900	0.0220	0.0760	0.1260			
AVILA	6.6	44.0	5.2	12.0	4.2	0.6	13.6	4	2.0	0.0	29.2	<0.1	<0.0001	0.0320	0.0070	0.0310			
STA. MARIA	7.5	240.0	1.4	140.4	44.7	7.0	44.5	16	6.5	0.0	183.0	0.0	0.2900	0.0160	0.0000	0.1300			
BARCO	7.4	22.0	2.5	6.0	2.2	0.3	6.0	0	<0.1	0.0	24.4	<0.1	<0.0001	0.0000	0.1730	0.0200			
PIEDRAHITA	7.4	35.0	1.3	0.4	2.4	0.6	14.3	4	2.0	0.0	21.9	<0.1	<0.0001	0.0570	0.1620	0.0100			
CEBREROS	7.5	62.0	3.1	10.0	4.2	2.0	25.0	<1	2.0	0.0	39.0	<0.1	0.0240	0.0570	0.1300	0.0040			
NAVAS	7.2	40.0	3.6	15.2	4.9	0.7	17.0	<1	2.0	0.0	31.7	<0.1	<0.0001	0.0240	0.1000	0.0300			
ARENAS	7.6	18.0	1.7	4.4	1.6	0.1	12.3	<1	<0.1	0.0	26.0	<0.1	<0.0001	0.0540	0.0440	0.0520			
CANDELEDA	7.7	16.0	1.4	4.0	3.1	0.3	10.2	3	<0.1	0.0	24.4	<0.1	<0.0001	0.0510	0.0320	0.3450			
LANZAHITA	7.3	20.0	2.3	5.6	1.0	0.2	20.3	<1	3.5	0.0	24.4	<0.1	0.0220	0.0500	0.0720	0.0700			
HOMBELTRAN	7.4	36.0	2.1	10.0	3.2	0.5	21.0	5	1.5	0.0	26.0	<0.1	<0.0001	0.0500	0.0540	0.0090			

TABLA XXX (Cont.)																			
	Cd	Pb	Cu	Mn	Na	K	NI	Se	Li	Sr	Mo	CaO	COO						
ADAMERO	0.0003	0.0030	0.0030	<0.0001	26.2	2.0	0.0003	<0.0001	0.03	0.48	0.00144	0.60	3.42						
AREVALO	0.0001	0.0050	<0.0001	0.0061	12.6	3.3	0.0005	<0.0001	<0.01	0.05	0.00056	0.10	3.22						
MADRIGAL	0.0002	0.0300	<0.0001	<0.0001	77.0	1.5	0.0010	<0.0001	0.05	0.44	0.00041	0.50	2.71						
AVILA	<0.0001	0.0300	0.0150	0.0050	3.5	0.5	0.0004	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00056	0.16	2.53						
STA. MARIA	<0.0001	0.0040	0.0010	<0.0001	16.2	2.0	<0.0001	<0.0001	0.05	0.23	0.00110	1.10	3.71						
BARCO	<0.0001	0.0200	0.0050	0.0177	2.1	0.1	0.0004	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00144	1.15	2.90						
PIEDRAHITA	<0.0001	0.0390	0.0110	0.0055	4.0	0.3	0.0002	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00072	1.15	2.07						
CEBREROS	<0.0001	0.0150	0.0120	0.0042	6.0	0.3	0.0006	<0.0001	<0.01	0.03	0.00244	1.04	3.62						
NAVAS	<0.0001	0.0130	0.0100	0.0316	3.0	0.3	0.0003	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00072	0.95	2.76						
ARENAS	0.0001	0.0400	0.0390	<0.0001	1.6	0.3	<0.0001	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00062	0.27	3.74						
CANDELEDA	<0.0001	0.0120	0.0040	<0.0001	1.6	0.1	<0.0001	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00207	1.74	2.06						
LANZAHITA	<0.0001	0.0040	0.0070	<0.0001	3.5	0.3	<0.0001	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00049	0.00	1.50						
HOMBELTRAN	0.0001	0.0030	0.0170	<0.0001	4.0	0.3	<0.0001	<0.0001	<0.01	<0.03	0.00072	0.00	3.66						

TABLA XXXI													
VAR	MEDIA	D.T.	C.V.	MIN	max	MAX	max	As	Kt				
pH	7.4154	.3262	.0440	6.0000	-2.50	8.0000	1.79	-.72	.09				
Cond	116.0461	130.2022	1.1835	16.0000	-.73	400.0000	2.05	1.00	-.73				
DQO	2.4769	1.2510	.5054	1.3000	-.94	5.2000	2.10	.90	-.60				
Ca	14.7830	20.0407	1.4131	1.1000	-.65	66.0000	2.40	1.30	.27				
Mg	2.9015	3.5250	1.3701	.1000	-.70	11.0000	2.56	1.35	.64				
SiO ₂	23.9015	16.5009	.6024	6.0000	-1.03	65.0000	2.47	1.20	.31				
SO ₄	4.1769	4.6253	1.1074	.1000	-.00	13.5000	2.02	.95	-.70				
HCO ₃	74.4046	77.2716	1.0374	21.5000	-.60	217.1000	1.05	.96	-.96				
F	.0581	.0926	1.6443	.0001	-.61	.2900	2.43	1.36	.40				
Al	.0410	.0200	.4907	.0120	-1.45	.0000	1.87	.10	-1.31				
Fe	.0009	.0530	.6500	.0000	-1.41	.1730	1.74	.24	-1.17				
Zn	.0052	.0003	1.0350	.0000	-.00	.3400	2.94	1.04	2.00				
Pb	.0100	.0153	.0501	.0030	-.90	.0400	1.96	.56	-1.23				
Cu	.0090	.0100	1.0051	.0001	-.90	.0300	2.01	1.56	2.01				
Na	12.4077	20.7000	1.6000	1.6000	-.52	77.0000	3.12	2.20	4.30				
K	.0002	1.0003	1.1500	.1000	-.77	3.3000	2.42	1.17	-.01				
NI	.0003	.0000	.6200	.0001	-.04	.0000	2.55	1.16	.50				
Mo	.0010	.0000	.6304	.0004	-.95	.0004	2.20	.90	-.47				
CaO	.6992	.5503	.7871	.0000	-1.27	1.7400	1.00	.19	-1.33				
COO	3.0305	.6202	.2000	1.5000	-2.45	3.7400	1.12	-.04	.17				

riación de 0.2068, siendo el intervalo de incertidumbre muestral de la media de 3.0385 ± 0.3796 .

Esta diferencia en la media entre el CAOD y el COD se debe a la población elegida, donde se ha tomado la muestra, ya que dada la baja edad (7 a 14 años) tienen más dientes primarios que permanentes.

En cuanto a los valores máximos y mínimos, se tiene que se han producido para los siguientes pueblos:

<u>Variable</u>	<u>Máximo</u>	<u>Mínimo</u>
pH	Madrigal	Avila
Conductividad	Madrigal	Candeleda
DGO	Avila	Piedrahita
Dureza	Adanero	Candeleda
Calcio	Adanero	Candeleda
Magnesio	Adanero	Arenas
Silice	Adanero	El Barco
Cloruros	Madrigal	4 pueblos <1
Sulfatos	Adanero	3 pueblos <0.1
Carbonatos	Madrigal	12 pueblos 0
Ricarbonatos	Madrigal	Piedrahita
Nitratos	Madrigal	9 pueblos <0.1

Fluoruros	Santa María	7 pueblos <0.1
Aluminio	El Barco	Arévalo
Hierro	El Barco	Adanero
Zinc	Candeleda	Mombeltrán
Cadmio	Adanero	8 pueblos <0.1
Plomo	Arenas	Adan / Mombel
Cobre	Arenas	2 pueblos <0.1
Manganeso	Navas	7 pueblos <0.1
Sodio	Madrigal	Arenas/Candeleda
Potasio	Arévalo	Barco/Candeleda
Niquel	Madrigal	5 pueblos <0.1
Litio	Madrigal/Santa M ^a	10 pueb. <0.01
Estroncio	Adanero	8 pueblos <0.03
Molibdeno	Cebreros	Madrigal
CAOD	Candeleda	Avila
COD	Arenas	Lanzahita

No observándose ninguna característica especial a señalar, excepto si se explicitan aquellos pueblos en que se observan más de 5 máximos y/o mínimos (despreciándose como mínimos aquellos valores por debajo de detección de los métodos). Se obtiene que:

Afanero presenta los máximos en: dureza, calcio, magnesio, sílice, sulfatos, cadmio y estroncio y los mínimos en hierro y plomo.

Madrigal de las Altas Torres presenta los máximos en pH, conductividad, cloruros, bicarbonatos, nitratos, sodio, níquel y litio y los mínimos en molibdeno.

Arenas de San Pedro presenta los máximos en plomo, cobre y COD y los mínimos en calcio y sodio.

Candeleda presenta los máximos en zinc y CAOD y los mínimos en conductividad, dureza, calcio, sodio y potasio.

Respecto a los valores de asimetría y curtosis, se puede aceptar significativamente la hipótesis de ajuste a la distribución normal de los datos.

En la Tabla XXXII se muestran los datos estudentizados, para los trece pueblos y las 20 variables (como recordatorio la estudentización consiste en restar a cada valor su media y dividir por su desviación típica). Los datos estudentizados sirven, además de para homoge-

neizar y normalizar la tabla de datos, para determinar qué valores se alejan mucho de la nube de puntos (valores extraños). Para ello se realiza el test de la t de Student para los grados de libertad $n-1$ (siendo n el número de individuos) con un nivel de confianza del 95 % y aquellos valores que se aparten por encima o por debajo en valor absoluto de ese valor, son datos que se pueden considerar anómalos en el sentido de que se apartan mucho del resto de la nube de puntos. Este valor de la t de Student es de 2.1811. En donde, en dicha tabla XXXII se han subrayado aquellos valores anómalos, siendo de indicar que no se observan regularidades estadísticas en la presencia de valores extraños que lleven a criterios de depuración y/o eliminación de algunos pueblos, por lo que la tabla de datos es validada en su calidad en cuanto a la información.

En la tabla XXX se observa que para los pueblos de Lanzahita y Mombeltrán, la variable CAOD presenta un valor de 0, esto es debido a que dada la edad de los individuos en la muestra tomada, no existían dientes permanentes, y debido también, al pequeño número de individuos estudiados en ambos pueblos daba lugar a valores de CAOD no significativamente distintos de 0, por lo que es

TABLA XXXII

	pH	Condu	DOO	Ca	Mg	SiO ₂	SO ₄	HCO ₃	F	Al	Fe	Zn
ADAMERO	0.57	1.76	-0.62	2.46	2.56	2.47	2.02	1.75	1.70	-0.62	-1.41	-0.16
AREVALO	-0.66	0.67	1.54	0.34	0.41	-0.26	0.93	0.46	0.44	-1.45	0.30	0.24
MADRIGAL	1.70	2.06	-0.70	0.90	0.81	1.03	1.00	1.05	0.42	-0.96	-0.09	0.46
AVILA	-2.50	-0.53	2.18	-0.51	-0.56	-0.62	-0.47	-0.59	-0.61	-0.40	0.30	-0.61
STA. MARIA	0.20	0.95	-0.06	1.44	1.26	1.24	0.50	1.40	2.43	-1.26	-1.36	0.60
BARCO	-0.05	-0.69	0.02	-0.60	-0.64	-1.03	-0.06	-0.65	-0.61	1.07	1.74	-0.65
PIEDRAHITA	-0.05	-0.59	-0.94	-0.39	-0.56	-0.58	-0.47	-0.60	-0.61	0.74	1.53	-0.76
CEBREROS	0.26	-0.40	0.50	-0.61	-0.16	0.06	-0.47	-0.46	-0.36	0.74	0.93	-0.01
NAVAS	-0.66	-0.56	0.90	-0.47	-0.53	-0.42	-0.47	-0.55	-0.61	-0.87	0.36	-0.63
ARENAS	0.57	-0.71	-0.62	-0.63	-0.70	-0.70	-0.06	-0.62	-0.61	0.60	-0.70	-0.30
CANDELEDA	0.87	-0.73	-0.06	-0.65	-0.64	-0.83	-0.06	-0.65	-0.61	0.45	-0.92	2.84
LANZANITA	-0.35	-0.64	-0.14	-0.62	-0.67	-0.22	-0.15	-0.65	-0.30	0.04	-0.17	-0.17
HOMBELTRAN	-0.05	-0.50	-0.30	-0.56	-0.50	-0.12	-0.50	-0.62	-0.61	0.40	-0.51	-0.06

TABLA XXXII (Cont.)

	Pb	Cu	Na	K	NI	Mo	CAD	COD
ADAMERO	-0.90	-0.63	0.67	1.12	-0.09	0.65	-0.03	0.61
AREVALO	-0.85	-0.90	0.01	2.62	0.67	-0.72	-0.94	0.29
MADRIGAL	0.70	-0.90	1.12	0.63	2.55	-0.95	-0.20	-0.52
AVILA	0.70	0.52	-0.43	-0.37	0.29	-0.72	-0.90	-0.81
STA. MARIA	-0.91	-0.82	0.18	1.12	-0.04	0.12	-0.07	1.07
BARCO	0.65	-0.44	-0.50	-0.77	0.29	0.65	0.82	-0.22
PIEDRAHITA	1.37	0.14	-0.41	-0.57	-0.46	-0.47	0.82	-0.27
CEBREROS	-0.20	0.23	-0.31	-0.57	1.04	2.20	0.62	0.93
NAVAS	-0.33	0.04	-0.45	-0.57	-0.09	-0.47	0.46	-0.44
ARENAS	1.90	2.81	-0.52	-0.57	-0.04	-0.62	-0.70	1.12
CANDELEDA	-0.30	-0.53	-0.52	-0.77	-0.04	1.63	1.00	-0.20
LANZANITA	-0.91	-0.24	-0.43	-0.57	-0.04	-0.83	-1.27	-2.45
HOMBELTRAN	-0.90	0.71	-0.41	-0.57	-0.04	-0.47	-1.27	0.99

TABLA XXXIII

VAR	MEDIA	D.T.	C.V.	MIR	tmin	MAX	tmax	As	Kt
pH	7.4273	.3552	.0478	6.6000	-2.33	8.0000	1.61	-.75	.36
Cond	132.2727	145.7450	1.1019	16.0000	-.00	400.0000	1.04	.76	-1.23
DOO	2.5273	1.3630	.5397	1.3000	-.90	5.2000	1.96	.72	-1.10
Ca	16.9727	22.0025	1.2903	1.7000	-.72	66.0000	2.22	1.05	-.41
Mg	2.9636	3.7002	1.2512	.1000	-.77	11.6000	2.33	1.11	-.06
SiO ₂	24.4818	10.1176	.7400	6.8000	-.90	65.0000	2.24	1.01	-.37
SO ₄	4.4818	4.9007	1.1113	.1000	-.00	13.5000	1.01	.74	-1.19
HCO ₃	83.3727	81.2401	.0744	21.9000	-.76	217.1000	1.65	.71	-1.45
F	.0666	.1010	1.5304	.0001	-.65	.2900	2.19	1.11	-.33
Al	.0395	.0215	.5446	.0120	-1.20	.0000	1.09	.35	-1.30
Fe	.0042	.0673	.6802	.0060	-1.37	.1730	1.55	.00	-1.45
Zn	.0036	.0031	.9953	.0100	-.01	.3450	2.70	1.00	1.95
Pb	.0206	.0152	.7360	.0030	-1.16	.0400	1.00	.35	-1.41
Cu	.0001	.0112	1.2220	.0001	-.01	.0300	2.67	1.00	1.77
Na	13.9800	22.2913	1.5043	1.6000	-.56	77.0000	2.63	1.00	2.05
K	.9727	1.0650	1.0958	.1000	-.02	3.3000	2.10	.92	-.63
NI	.0004	.0003	.7467	.0001	-.00	.0010	2.38	.90	-.16
Mo	.0011	.0007	.6140	.0004	-1.02	.0024	1.99	.76	-.96
CAD	.8204	.4079	.6025	.1000	-1.34	1.7000	1.04	.10	-1.21
COD	3.1218	.4367	.1399	2.5300	-1.36	3.7400	1.42	.24	-1.71

tos dos valores producen una distorsión no deseada en el análisis, procediéndose a la eliminación de los mismos de la tabla de datos tratada estadísticamente. De esta manera, en la tabla XXXIII se muestran los parámetros estadísticos univariantes para los 11 primeros pueblos, eliminando Lanzahita y Mombeltrán. Comparando la tabla XXXIII (11 pueblos) con la XXXI (13 pueblos), no se observan diferencias notables.

Para el CAOD se tiene ahora una media de 0.8264 (un 18% más alta), una desviación típica de 0.4979, con un coeficiente de variación de 0.6025, siendo el intervalo de incertidumbre muestral de la media, al 95% del nivel de confianza, 0.8264 ± 0.3345 . Mientras que para el COD presenta una media de 3.1218 (3% más alta), una desviación típica de 0.4367, con un coeficiente de variación de 0.1399 siendo el intervalo de incertidumbre muestral de la media al 95% del nivel de confianza, de 3.1218 ± 0.2934 .

En la tabla XXXIV se muestran los datos estudentizados para el caso de los 11 pueblos, en donde la t de Student a partir de la cual son valores extraños al 95 % de confianza, es 2.23 habiéndose subrayado en dicha ta-

TABLA XXXIV

	pH	Condu	DOO	Ca	Mg	SiO2	SO4	NaCO3
ADAMERO	0.49	1.56	-0.61	2.22	2.33	2.24	1.81	1.56
AREVALO	-0.64	0.53	1.37	0.22	0.28	-0.27	0.81	0.33
MADRIGAL	1.61	1.84	-0.75	0.75	0.66	0.91	1.61	1.65
AVILA	-2.33	-0.61	1.96	-0.58	-0.64	-0.60	-0.50	-0.67
STA. MARIA	0.20	0.79	-0.83	1.26	1.09	1.10	0.41	1.23
BARCO	-0.00	-0.76	-0.02	-0.67	-0.72	-0.80	-0.80	-0.73
PIEDRAHITA	-0.00	-0.67	-0.90	-0.66	-0.64	-0.56	-0.50	-0.76
CEBREROS	0.20	-0.40	0.42	-0.50	-0.26	0.03	-0.50	-0.55
NAVAS	-0.64	-0.63	0.79	-0.55	-0.61	-0.41	-0.50	-0.64
ARENAS	0.49	-0.78	-0.61	-0.70	-0.77	-0.67	-0.88	-0.70
CANDELEDA	0.77	-0.00	-0.83	-0.72	-0.72	-0.79	-0.88	-0.73

TABLA XXXIV (Cont.)

	F	Al	Fe	Zn	Pb	Cu	Na	K	Ni	Mo	CaO	COO
ADAMERO	1.51	-0.49	-1.37	-0.24	-1.16	-0.55	0.55	0.96	-0.24	0.51	-0.29	0.60
AREVALO	0.33	-1.28	0.22	0.13	-1.03	-0.61	-0.00	2.18	0.51	-0.00	-1.30	0.22
MADRIGAL	0.31	-0.81	-0.14	0.35	0.62	-0.61	2.83	0.49	2.36	-1.02	-0.47	-0.94
AVILA	-0.65	-0.35	0.22	-0.67	0.62	0.53	-0.47	-0.44	0.14	-0.80	-1.34	-1.36
STA. MARIA	2.19	-1.09	-1.31	0.48	-1.09	-0.73	0.10	0.96	-0.90	0.00	0.71	1.35
BARCO	-0.65	1.89	1.55	-0.70	0.40	-0.37	-0.53	-0.82	0.14	0.51	0.65	-0.51
PIEDRAHITA	-0.65	0.82	1.36	-0.81	1.21	0.17	-0.45	-0.63	-0.61	-0.56	0.65	-0.58
CEBREROS	-0.42	0.82	0.80	-0.10	-0.37	0.26	-0.36	-0.63	0.80	1.99	0.43	1.14
NAVAS	-0.65	-0.72	0.28	-0.60	-0.50	0.00	-0.49	-0.63	-0.24	-0.56	0.25	-0.83
ARENAS	-0.65	0.60	-0.70	-0.45	1.00	2.67	-0.56	-0.63	-0.90	-0.71	-1.12	1.42
CANDELEDA	-0.65	0.54	-0.91	2.78	-0.57	-0.46	-0.56	-0.82	-0.88	1.44	1.84	-0.60

bla estos valores, observándose todavía menos características que remarcar en este aspecto que con los 13 pueblos.

4.2.- Análisis de la matriz de correlación y representaciones bivariantes de las variables significativas.

La Tabla XXXV muestra la matriz de correlación para las 20 variables consideradas en el análisis estadístico y los trece pueblos, y en ella aparecen subrayados los coeficientes de correlación significativos. Para ver cual es el coeficiente de correlación significativo al 95% de confianza, hay que realizar el test del coeficiente de correlación que se indica en la teoría. Para este caso, el coeficiente de correlación significativo al 95% es de 0.553 en "valor absoluto". Por consiguiente, todos aquellos valores de la matriz de correlación que están en "valor absoluto" por encima de 0.553 son significativos, y los que están por debajo de ese valor en "valor absoluto" no lo son.

Se observa que existe un grupo de variables que están correladas entre ellas, que son: conductividad, calcio, magnesio, sílice, sulfatos, carbonatos, flúor, sodio y potasio y negativamente con el aluminio.

pH									
pH	1.00000	Cond							
Cond	44343	1.00000	DOO						
DOO	82355	-28254	1.00000	Ca					
Ca	33154	82355	-24746	1.00000	Hg				
Hg	33465	82355	72269	1.00000	SiO ₂				
SiO ₂	38548	82355	31355	1.00000	SO ₄				
SO ₄	34324	82355	11712	1.00000	NO ₃				
NO ₃	45452	82355	24563	1.00000	Fe				
Fe	26952	78077	26191	1.00000	Al				
Al	66464	82355	25076	1.00000	Zn				
Zn	29537	41711	25076	1.00000	Pb				
Pb	41379	14157	30231	1.00000	Cu				
Cu	93506	24380	07831	1.00000	Mn				
Mn	13047	53204	00736	1.00000	K				
K	56385	84955	26331	1.00000	Na				
Na	07526	17734	14574	1.00000	H ₂				
H ₂	21722	54444	24536	1.00000	CO ₂				
CO ₂	26777	12583	17109	1.00000	COD				
COD	36964	04722	39780	1.00000					
	27297	10462	19121	1.00000					

Fe	1.00000	Zn	1.00000	Pb	1.00000	Cu	1.00000	Na	1.00000	K	1.00000	Rb	1.00000	CaO	1.00000	COO	1.00000
Fe	1.00000																
Zn	-43809	1.00000															
Pb	-42648	-23814	1.00000														
Cu	-01177	-36562	-57721	1.00000													
Na	-20159	-16283	-64633	-41049	1.00000												
K	-33289	-11776	-39185	-49345	-44290	1.00000											
Rb	33171	93444	18890	-39589	74812	30311	1.00000										
CaO	01345	46393	-21554	-16487	-23263	-21418	-02327	1.00000									
COO	11410	54526	65324	33891	-00851	-18736	-06413	-67937	1.00000								
COO	-25097	-01745	91326	70921	-02742	25101	-06132	33493	-16283	1.00000							

Es de observar que respecto al fíldor está correlado positivamente con la conductividad, calcio, magnesio, sílice, sulfatos, carbonatos y potasio y negativamente con el aluminio y el hierro.

El CAOD sólo está correlado positivamente con el molibdeno. Y en cuanto al COD no está correlado con ninguno de las variables.

La Tabla XXXVI es completamente análoga a la Tabla XXXV solo que en vez de considerar los 13 pueblos, se ha eliminado los dos últimos por el problema de la variable CAOD que ya se comentó anteriormente. La lectura es igual, hay que realizar el test de significación del coeficiente de correlación para ver que coeficiente de correlación es significativo al 95% de confianza, siendo éste de 0.602. Por lo que serán significativos todos aquellos valores superiores a 0.602 tanto positivos como negativos. En el análisis de la matriz de correlación no se observan variaciones notables entre considerar los 13 pueblos o los 11.

En la figura 5 se muestra una representación del CAOD frente al COD, observando como todos los pueblos, a

[illegible][illegible]

excepción de Lanzahita se agrupan en la mitad superior de la representación, por lo que eliminando Lanzahita, el COD presenta valores superiores a 2.5.

La Figura 6 muestra una representación del CAOD frente al molibdeno. Hay una cierta distribución de los pueblos en la mitad inferior del diagrama; también se podría trazar una recta imaginaria, de pendiente positiva, que nos hablaría que a mayor concentración de molibdeno existirían mayores niveles de CAOD.

La figura 7 muestra la representación del CAOD frente al plomo. Aquí se observa una distribución aleatoria en el sentido de que todos los pueblos están muy distribuidos por todo el diagrama.

En la figura 8 muestra la representación del CAOD frente al cobre, y aquí lo que se ve es que todos los pueblos, menos Arenas de San Pedro se localizan en la mitad inferior del diagrama. Se observa que todos los pueblos, excepto Arenas de San Pedro, presentan valores de cobre inferiores a $0.017 \mu\text{g/L}$.

En la representación bivalente 9 se muestra ya el

COO

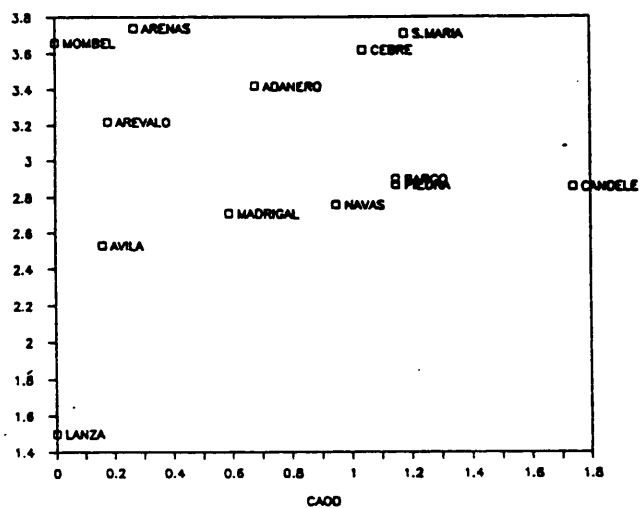


Figura 5

COO

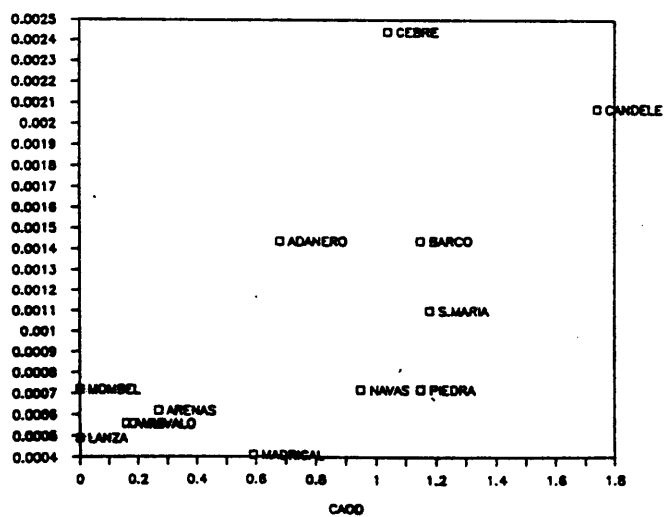


Figura 6

R²

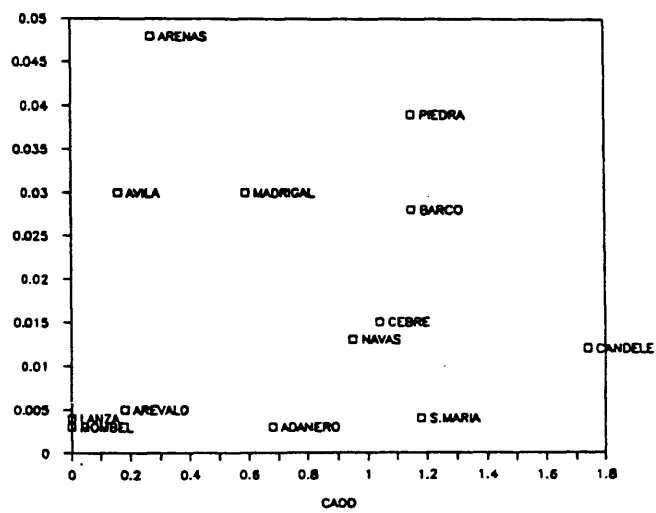


Figura 7

R²

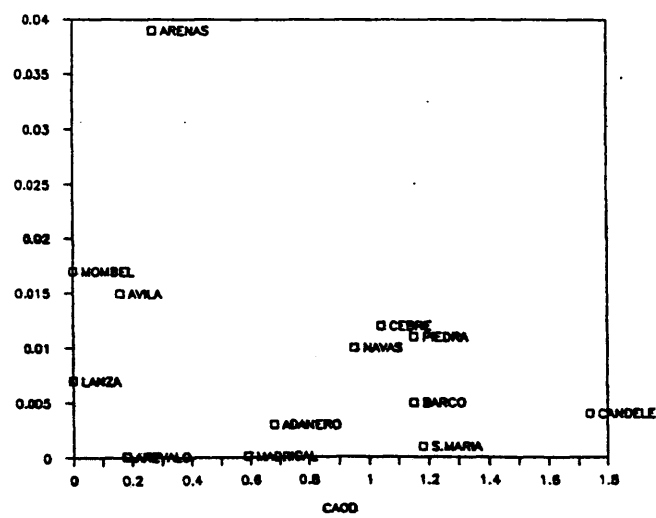


Figura 8

COD frente al sodio. Aquí, casi todos los pueblos se agrupan en el extremo inferior derecho del diagrama, menos Madrigal de las Altas Torres, que por supuesto queda en el extremo superior, y Lanzahita, que queda en el extremo inferior izquierdo. De nuevo se podría trazar una recta imaginaria, de pendiente positiva, que agruparía a todos los pueblos por debajo de ella, a excepción de Madrigal de las Altas Torres.

La representación 10 es la del COD frente al níquel, en la cual todos los pueblos, a excepción de Madrigal de las Altas Torres quedan en la mitad inferior del diagrama y se podría establecer de nuevo una recta, de pendiente positiva, que agruparía todos los pueblos por debajo de la misma, menos a Madrigal de las Altas Torres, que quedaría descolgado.

La representación 11, que es la del COD frente al molibdeno, muestra que los pueblos se agrupan en la mitad derecha del diagrama, a excepción de Lanzahita, que quedan en el extremo inferior izquierdo.

La figura 12 es la del COD frente al cobre y se aprecia que todos los pueblos quedan en la mitad inferior

NO

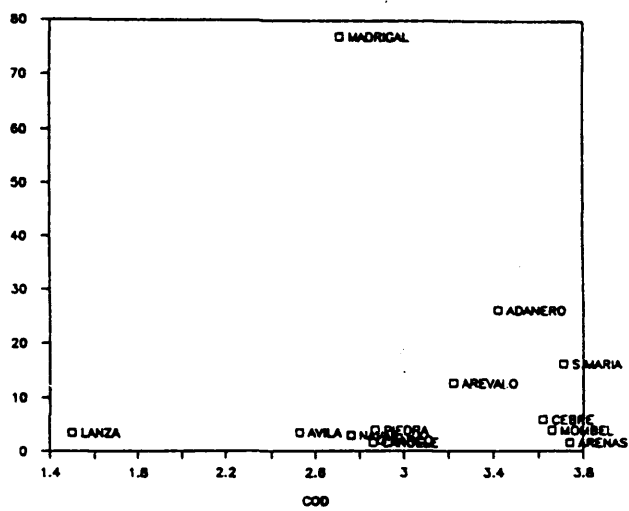


Figura 9

Z

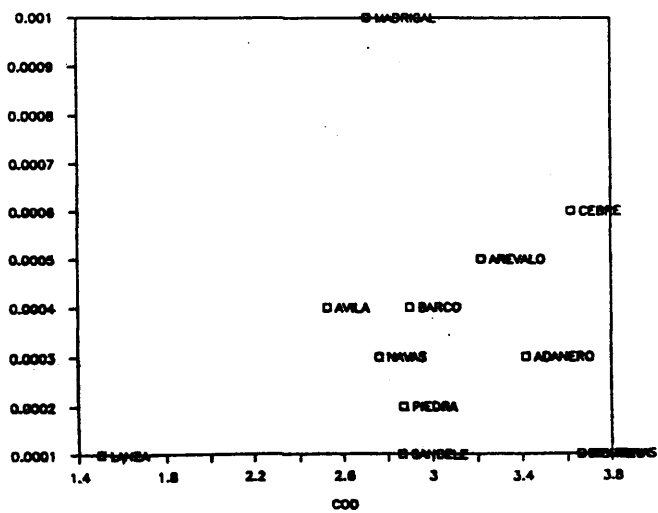


Figura 10

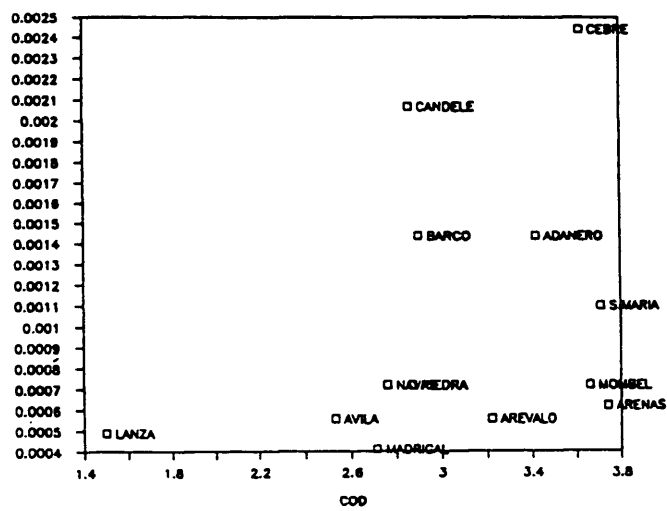


Figura 11

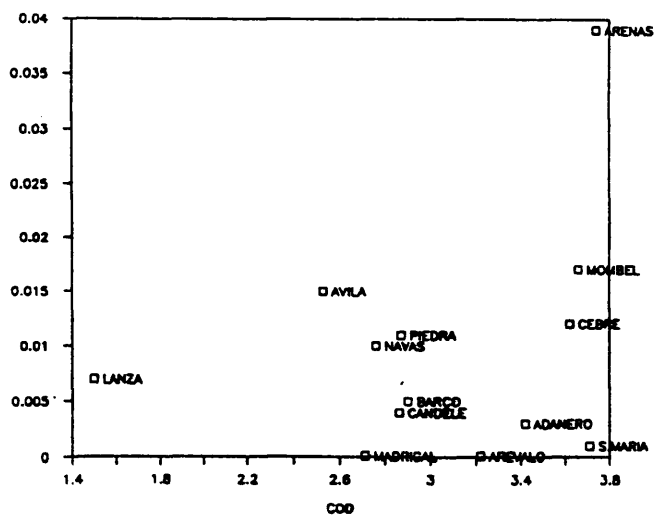


Figura 12

del diagrama, menos Arenas de San Pedro, que queda en el ángulo superior derecho, pudiéndose establecer, como en casos anteriores, una recta de pendiente positiva, que agruparía todos los pueblos por debajo, a excepción de Arenas de San Pedro.

La figura 13 es la del COD frente al hierro. Aquí los pueblos se agrupan en la mitad derecha del diagrama, a excepción de Lanzahita, que queda en la mitad izquierda.

4.3.- Análisis de agrupamiento de individuos.

El análisis de agrupamiento de individuos se muestra en la Fig. 14 y en ella se representa gráficamente el resultado del agrupamiento, lo que se denomina dendrograma. En él los trece pueblos se agrupan formando cuatro grupos bien diferenciados, de los cuales dos se agrupan formando un único grupo de distancias similares a los otros dos. A la vista del mapa geológico de la zona, se observa nitidamente que el primer grupo formado por Mombeltrán, Lanzahita, Navas del Marqués, Avila, Cebreiros y Piedrahita corresponde a los pueblos ubicados en terrenos graníticos indiferenciados. Hay un segundo gru-

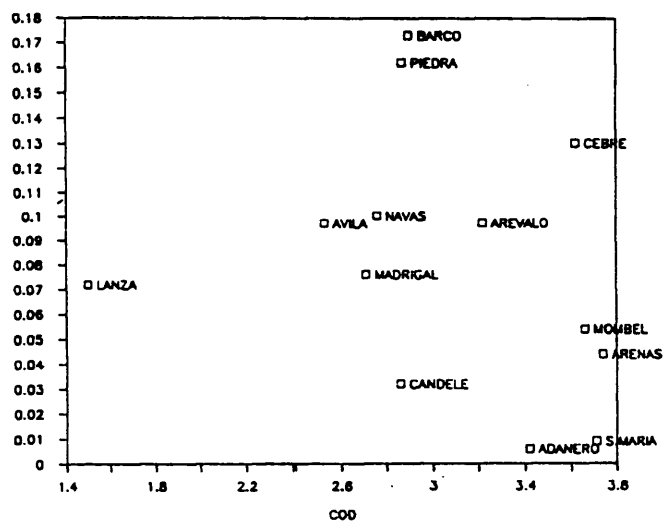


Figura 13

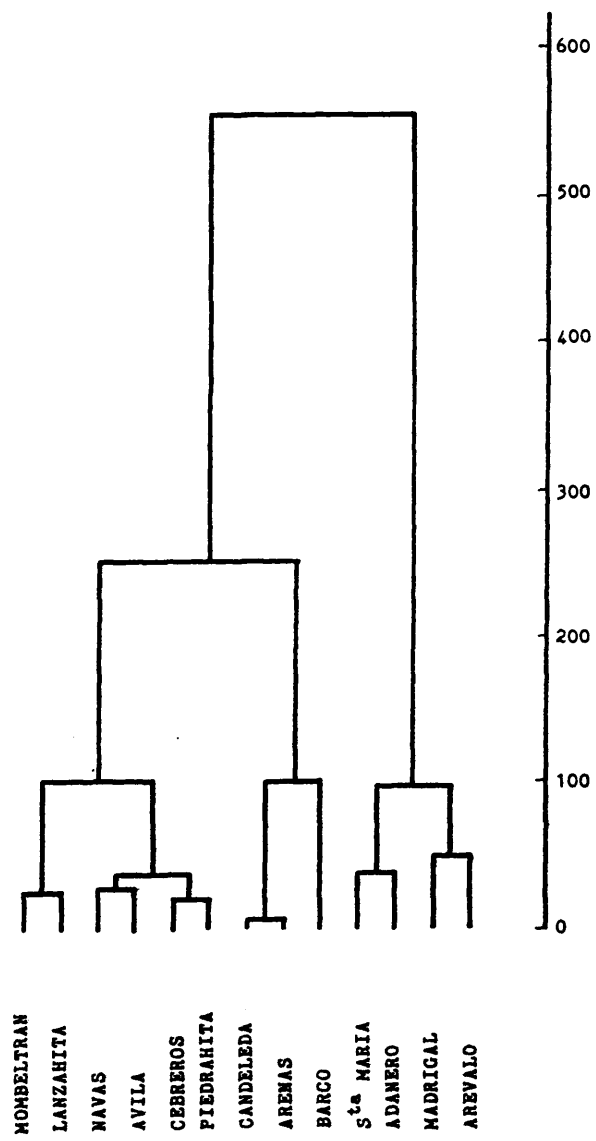


Figura 14

po formado por Candeleda, Arenas de San Pedro y Barco de Avila, que corresponde a los pueblos que se ubican en terrenos de rocas metamórficas indiferenciadas, agrupándose estos dos primeros grupos en un gran grupo. Y el tercer grupo, claramente diferenciado de los anteriores, formado por Santa María del Arroyo, Adanero, Madrigal de las Altas Torres y Arévalo, que corresponde a los pueblos que están ubicados en terrenos de materiales terciarios indiferenciados.

La conclusión anterior era de esperar, ya que la geología del terreno va a condicionar las características geoquímicas de las aguas subterráneas utilizadas en el abastecimiento, por lo que la clasificación de dichas características geoquímicas se van a corresponder con los terrenos geológicos que drenan.

4.4.- Análisis de componentes principales.

4.4.1.- Para 13 pueblos y 20 variables.

En la Tabla XXXVII se muestran las componentes principales obtenidas a partir de todas las variables y los trece pueblos. Se observa que las 20 variables se han a-

grupado en 5 componentes principales (combinaciones lineales de las variables). La primera componente principal agrupa a la mayoría de las variables, así conductividad, calcio, magnesio, sílice, sulfatos, bicarbonatos, flúor, aluminio, algo del hierro, algo del cobre, algo del plomo, el sodio y el potasio, pudiéndose considerar como la que define la "salinidad" del agua. Explicando esta primera componente principal el 45.92% de la varianza (%VE).

La segunda componente principal agrupa, y esto es importante, fundamentalmente al CAOD y al molibdeno, ambos con pesos importantes dentro de ésta componente y agrupa algo también, con pesos inferiores, al zinc y al cobre, explicando, esta segunda componente, el 15.32% de la varianza (%VE).

La tercera componente principal agrupa al níquel como variable de más peso, algo al hierro, algo al plomo que ya estaba en la primera componente, y algo al sodio, explicando esta tercera componente el 10.74% de la varianza (%VE).

La cuarta componente agrupa al pH y a la DQO, ex-

plicando el 9.24% de la varianza. Y la quinta componente agrupa casi únicamente al COD, que se agrupa algo con el cobre y algo también, pero poco, con el zinc, explicando, el 6.28% de la varianza (%VE).

Es importante observar, como la mayoría de las variables se agrupan en la primera componente principal con el 45.92% de la varianza explicada, y como las dos variables respuesta de interés, el CAOD y el COD, se agrupan en dos componentes distintas y diferentes completamente, la segunda para el CAOD y la quinta para el COD, con un 15.32% y 6.28% de la varianza explicada, (%VE) respectivamente.

A su vez, es también de resaltar, como el CAOD está fuertemente relacionado con el molibdeno, mientras que el COD parece no estar relacionado con ninguna variable.

En la Tabla XXXVIII se muestra, para los 13 pueblos y las 20 variables el peso de los pueblos en las 5 componentes principales, no observándose, respecto a la componente del CAOD (II) o a la componente del COD (V) que ningún pueblo tenga un peso muy elevado o muy bajo de resaltar.

TABLA XXXVII

VARIABLE	COMPONENTES PRINCIPALES				
	I	II	III	IV	V
pH	-.24469	-.27061	-.13895	-.06123	-.03436
Cond	-.83776	.03655	-.24443	-.22933	.06875
DQO	.06194	.18228	-.18292	.90646	.08352
Ca	-.95258	-.06430	.05098	-.15410	-.08867
Mg	-.94724	-.12313	.02921	-.12169	-.12214
SiO ₂	-.89649	-.02583	.07785	-.23231	-.09969
SO ₄	-.82839	.12249	-.20156	-.13709	.15882
HCO ₃	-.94788	-.00766	-.14368	-.26063	.02815
F	-.89556	-.14421	.21851	-.08286	-.09507
Al	.77488	-.17388	-.05283	-.23098	-.12725
Fe	.52608	-.08122	-.67460	.34130	.00879
Zn	-.11137	-.50867	.23827	-.33812	.40526
Pb	.45969	.26287	-.51423	-.28829	-.33525
Cu	.53473	.45422	.15966	-.13122	-.60585
Na	-.63525	.15453	-.52546	-.44528	.22919
K	-.85957	.05674	-.01994	.21740	.04079
NI	-.34670	-.01367	-.87819	.02724	.14294
Mo	.08550	-.90344	.04620	-.04366	-.21418
CAOD	.09517	-.85620	-.07739	-.25808	-.00554
COD	-.27541	-.24003	.09547	-.06915	-.84070
VE	45.92	15.32	10.73	9.24	6.27
VEA	.45924	.61244	.71982	.81224	.87500

TABLA XXXVIII

	COMP I	COMP II	COMP III	COMP IV	COMP V
ADAMERO	-22.99835	-.80070	-1.96889	-4.31979	.81686
AREVALO	-5.23338	-.90477	-2.03089	-2.29573	1.18719
MADRIGAL	-17.37345	-1.39584	-4.83122	-1.32883	1.19621
AVILA	6.12556	-.37626	.35787	-.56893	-.60546
STA. MARIA	-11.60608	-.46495	-.63667	-2.29562	.73835
BARCO	6.74368	.47286	1.03687	1.64623	.87649
PIEDRAHITA	6.12012	.16426	2.00291	1.71865	.87737
CEBREROS	2.85117	1.68871	-.37958	.15534	.94571
NAVAS	6.38822	-.08894	.61338	.38874	-.34574
ARENAS	10.65353	1.27560	2.59112	1.98211	-1.83351
CANDELEDA	7.38430	1.47220	.92481	2.69757	-.76167
LAZAHITA	5.26184	-1.04806	.89982	1.33842	-1.74259
HONDELTRAN	6.68572	-.07201	1.38685	.93044	-.53020

Las figuras 15, 16 y 17 son las representaciones gráficas de las variables frente a las componentes I (salinidad) y II (CAOD), I (salinidad) y V (COD), y II (CAOD) y V (COD) respectivamente, habiendo representado dentro de una línea cerrada aquellas variables significativas que explican cada componente principal. Las componentes que más interesan se ven a partir de la Tabla XXXVII y son la componente primera, que es la de la salinidad del agua, la segunda que agrupa la variable CAOD con el molibdeno, prácticamente solo, y la quinta, que es la componente principal del COD. La figura 18 es la representación gráfica de los pueblos (representados con cuadrados) de la componente II frente a la V por ser donde aparece el CAOD y el COD y en donde también se han superpuesto la representación de las variables (representadas con triángulos) más significativas que explican estas dos componentes.

4.4.2.- Análisis de componentes principales para todas las variables y para 11 pueblos.

La tabla XXXIX representa las componentes principales que se han obtenido a partir del análisis, para este caso de 11 pueblos. Se obtienen de nuevo, como en el ca-

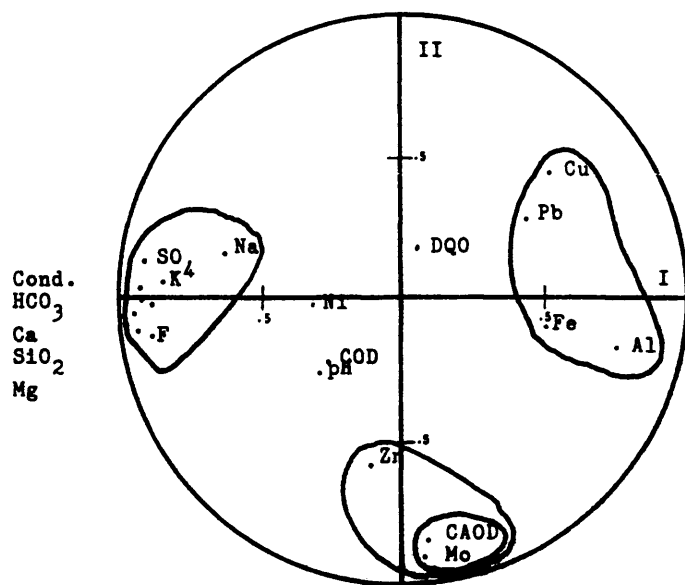


Figura 15.

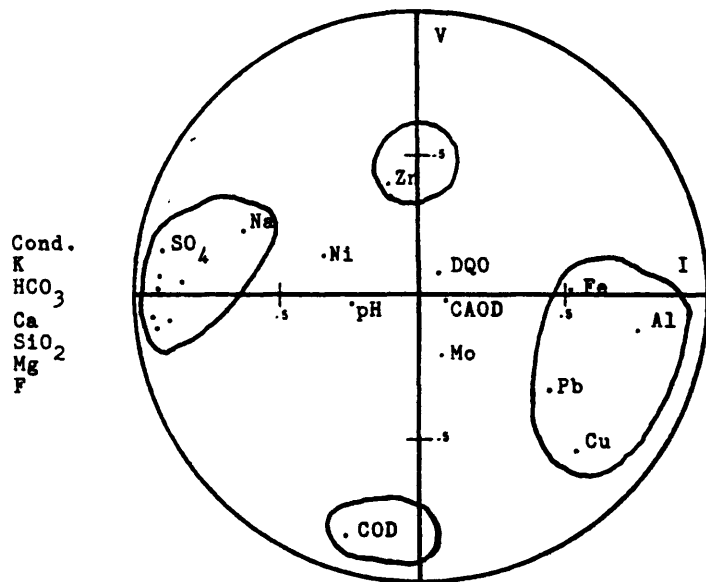


Figura 16.

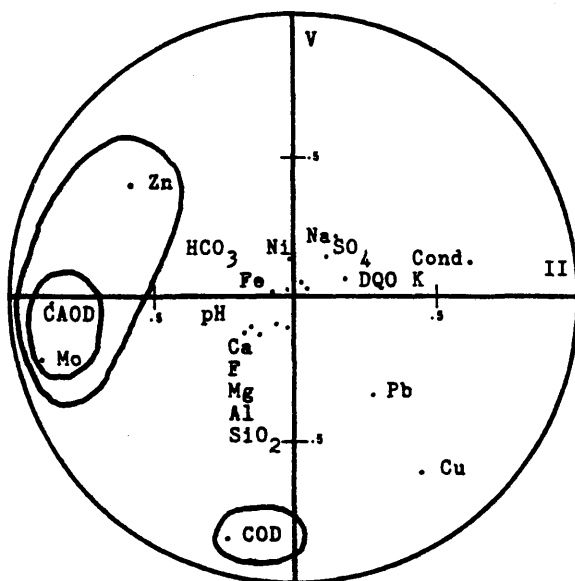


Figura 17.

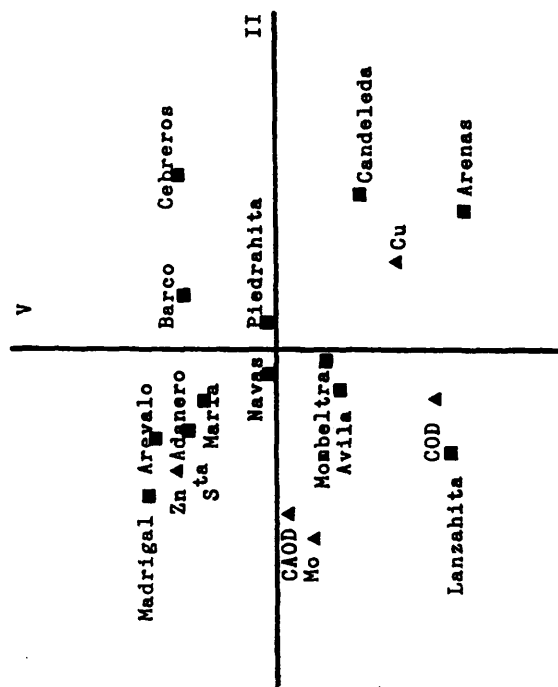


Figura 18.

en anterior, cinco componentes principales. De igual manera, la I componente principal agrupa a una serie de variables que hablan sobre la salinidad del agua, explicando el 46.86% de la varianza (%VE). En concreto, agrupa a la conductividad, calcio, magnesio, sílice, sulfatos, bicarbonatos, flúor, aluminio, plomo y potasio con diferentes signos. La II componente agrupa al pH y a la DBO, explicando el 17.31% de la varianza (%VE). La componente III, y esto es una diferencia con respecto al caso anterior, agrupa al COD con el níquel y el sodio, y el COD y el níquel aparecen aquí con una interdependencia relativamente alta, ya que el níquel tiene un peso de 0.82 en valor absoluto y el COD tiene un peso de 0.73, explicando el 11.31% de la varianza (%VE). La componente IV agrupa, de nuevo, al CAOD y al molibdeno, como ya ocurría anteriormente, aunque también se introducen el cobre y el plomo con pesos inferiores, explicando el 10.05% de la varianza (%VE). Y por último, la última componente es una en la que nada más tiene un peso significativo la variable zinc. Obsérvese, cómo al suprimir los dos últimos pueblos hay diferencias más apreciables en cuanto a las variables que aparecen en cada componente principal.

TABLA XXXIX

VARIABLE	COMPONENTES PRINCIPALES				
	I	II	III	IV	V
pH	-.25035	.09276	-.10271	-.16217	-.12289
Cond	-.91501	.22095	-.30274	.13677	-.04455
DOO	.12813	-.09943	-.17840	.17588	.13015
Ca	-.96759	.13277	.04523	-.01837	-.02839
Mg	-.97019	.11952	.04595	-.08334	.02547
SiO ₂	-.93033	.22462	.03401	-.05918	.05813
SO ₄	-.91505	.11069	-.31072	.15092	-.00485
HCO ₃	-.93504	.24766	-.18858	.09754	-.08706
F	-.91808	.06760	.21165	-.10019	-.11080
Al	.69089	.34250	.11134	-.35316	.41631
Fe	.56805	-.21527	-.44391	-.13761	.56833
Zn	-.02571	.27513	-.02370	-.36679	-.82118
Pb	.62242	.37292	-.03220	.56570	.32735
Cu	.50921	.15548	.55876	.51525	.25513
Na	-.56875	.44564	-.61534	.27344	-.04629
K	-.82848	-.26037	-.06535	.15810	-.13217
Ni	-.24482	.06712	-.82564	.12728	.28260
Mo	.09463	.16506	.19749	-.87406	.02486
CAD	.24339	.35891	.02016	-.78382	-.29919
COD	.37316	-.23686	-.73085	.11290	-.22211
NVE	46.86	17.31	11.31	10.05	6.26
VEA	.46861	.64171	.75483	.85534	.91280

TABLA XL

	COMP I	COMP II	COMP III	COMP IV	COMP V
ADANERO	-22.20815	2.84083	-1.10928	.54608	-3.11032
AREVALO	-6.51034	-1.03691	-.44731	1.24545	.00917
MADRIGAL	-13.76156	3.35157	-2.84554	2.73867	-.00613
AVILA	6.91557	-.29951	1.07671	1.22417	1.75019
STA. MARIA	-13.27869	1.83172	-.76614	-1.12914	-2.37950
BARCO	11.03562	-1.46147	.44230	-.56234	.85142
PIEDRAHITA	10.28520	-1.00661	.05208	-.67054	1.66207
CEBREROS	5.36306	-1.01485	.19437	-.48450	-.53215
NAVAS	6.30145	-.60849	1.15856	-1.75529	.49866
ARENAS	8.61623	-1.76223	.03011	1.60861	1.06429
CANDELEDA	7.24162	-.83406	2.21412	-2.76117	.19229

La tabla XI. es la tabla de los "pesos" de los pueblos en las componentes principales, y es una tabla completamente análoga a la tabla XXXVIII. Siendo de observar que los pesos de Candeleda presentan un valor muy alto respecto a la componente CAOD y muy bajo respecto al COD, mientras que Madrigal de las Altas Torres le ocurre lo contrario.

De igual manera al caso anterior, las figuras 19, 20 y 21 muestran las representaciones gráficas de las variables sobre las tres componentes de interés. La figura 19 es la componente I de la salinidad frente a la III que es la del COD, la figura 20 es la representación de la componente I frente a la IV que es la del CAOD y la figura 21 es la representación de la componente III frente a la IV (la componente del COD frente al CAOD).

Por último, la figura 22 es la representación de los pesos de los pueblos (representados con cuadrados) frente a la componente III (COD) y IV (CAOD), habiéndose superpuesto las variables significativas (representadas con triángulos) que explican ambas componentes, en donde se observa lo que se comentó al respecto de Candeleda y Madrigal de las Altas Torres de valores muy altos y

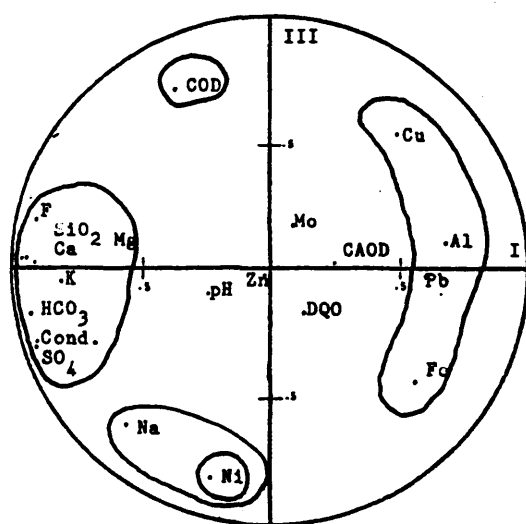


Figura 19.

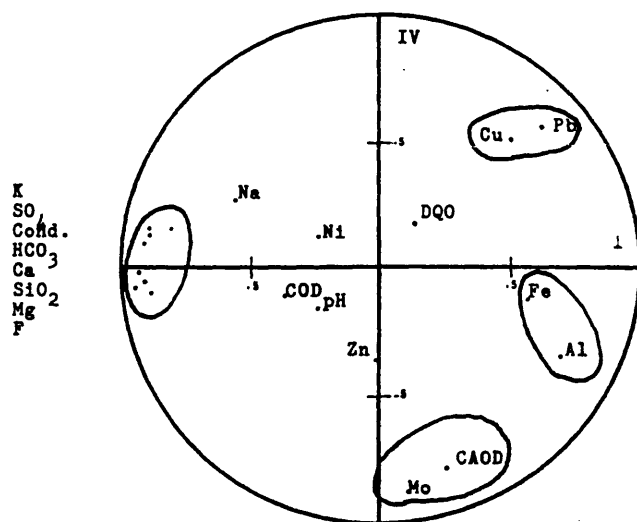


Figura 20.

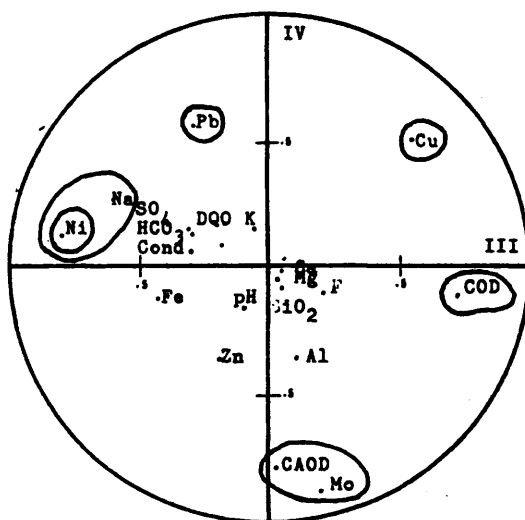


Figura 21.

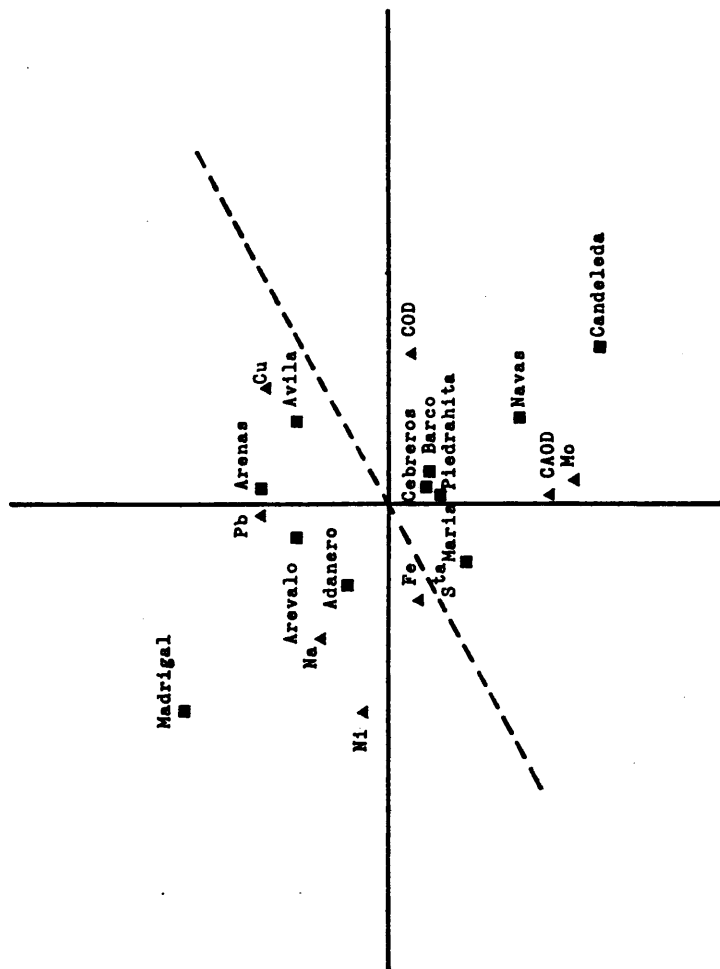


Figura 22.

muy bajos, respectivamente, de CAOD y COD. Se puede, en este punto del análisis, trazar una recta (dibujada de forma discontinua) la cual sería la que dividiera aquellos pueblos con alta incidencia conjunta de CAOD y COD (los que están por debajo de la recta discontinua), de los de baja incidencia (los que están por encima de dicha recta).

Las relaciones encontradas entre las variables con el CAOD y el COD son las que se han representado anteriormente de una forma bivalente.

A la vista de las componentes, se observa que las variables pH y DQD se agrupan independientemente a las otras, así como que la conductividad es una información redundante, ya aportada por los aniones y cationes principales de la salinidad, por lo que se toma la decisión de eliminarlas del análisis de componentes principales y proceder a la repetición del mismo.

4.4.3.- Eliminación de las variables extrañas: pH, conductividad y DQD para 11 pueblos.

Del análisis de componentes principales realizado

tanto con 11 pueblos como con 13, se ha visto que hay una serie de variables que se agrupan independientemente formando incluso componentes independientes y que parece que no tienen una influencia notable, o incluso ninguna sobre el CAOD y el COD, como son el pH, la conductividad y la DBO. As pues, eliminando del análisis de componentes principales estas tres variables de calidad del agua y realizando el análisis de componentes principales, se obtienen de nuevo cinco factores que aparecen en la Tabla XLI. La primera componente agrupa de nuevo a los componentes minerales que comunican la salinidad al agua, como son, el calcio, magnesio, sílice, sulfatos, bicarbonatos, flúor, algo al hierro, sodio, potasio y algo al COD, explicando esta componente el 48.65% de la varianza (%VE).

La II componente es claramente la correspondiente al CAOD y al molibdeno que van indisolublemente unidas y agrupa algo también al aluminio y al potasio, aunque poco, explicando el 17.50% de la varianza (%VE).

La III componente principal agrupa al sodio, al níquel y al COD, teniendo esta última menos peso aquí que en la primera componente principal, explicando el

TABLA XLI

VARIABLE	COMPONENTES PRINCIPALES				
	I	II	III	IV	V
Ca	-.84162	.09080	.00095	.21476	-.07314
Hg	-.95120	.03733	.09529	.22718	-.02404
SiO ₂	-.95236	-.01232	.15630	.10064	-.04540
SO ₂	-.80935	.26764	.42044	.29617	-.02703
HCO ₃	-.86337	.16788	.36280	.16620	-.15376
F	-.80670	.06306	-.18027	.20602	-.11504
Al	.46795	-.64398	-.06625	-.42032	.20146
Fe	.63004	-.14474	.27623	.07217	.60190
Zn	-.01186	-.33307	.02127	.22415	-.06621
Pb	.45868	.17204	.17020	-.79140	.16044
Cu	.27413	.19580	-.41755	-.81957	.09390
Na	-.51563	.17550	.00520	-.00696	-.17627
K	-.64402	.46011	.02307	.47029	.00202
NI	-.12393	.09905	.06671	.06026	.23724
Mo	-.04608	-.90449	-.19445	.11568	-.07630
CaO	.16307	-.80836	-.05725	.22536	-.32290
COO	-.59020	-.18703	-.57062	-.26770	.08263
AVE	48.64	17.50	12.17	7.27	6.12
VEA	.40648	.60150	.78327	.86004	.91720

TABLA XLII

	COMP I	COMP II	COMP III	COMP IV	COMP V
ADANERO	-16.13193	1.70027	3.47736	3.40071	-3.54005
AREVALO	-1.06005	-1.63000	1.22210	.06401	-.31755
MADRIGAL	-10.21160	.96164	4.18002	2.84524	-1.43207
AVILA	4.00192	-1.50600	-2.03214	-1.60499	.00071
STA. MARIA	-9.53255	.00391	2.74702	2.05456	-2.07555
BARCO	7.30520	-.00351	-1.11557	-.27530	1.42051
PIEDRAHITA	6.38773	-.76054	-1.15403	-.74294	1.60624
CEBREROS	4.12619	1.03120	-.07349	-.57000	.53000
NAVAS	4.19073	-1.12696	-1.26035	-1.51068	.81005
ARENAS	6.30108	-.13573	-3.34444	-2.06400	.40013
CANDELEDA	3.73528	.60501	-1.83060	-.70493	1.70150

12.18% de la varianza (%VE).

Las componentes IV y V son componentes que agrupan aquí la IV: al cobre y al plomo solamente, y la V: al zinc y algo al hierro, lo cual hace pensar que van a ser estas cuatro variables eliminadas en el próximo análisis, al agruparse independientemente y no estar relacionadas con las variables objetivo de la presente Tesis (CAOD y COD). Las componentes IV y V explican el 7.28% y el 6.12% de la varianza respectivamente, y el 13.40% de la varianza de una forma conjunta, pero a la vista de la III componente (COD) se observa que el cobre está relacionado con el COD, por lo que el cobre no se elimina, así como que el hierro participa en la I componente (salinidad) por lo que tampoco se elimina.

La Tabla XLII es análoga a la anterior, pero para los pesos de los pueblos en las componentes, es decir de los 11 pueblos en las componentes principales obtenidas, no observándose ninguna particularidad a resaltar especialmente.

Las figuras 23, 24 y 25 son las que representan respectivamente la componente principal I frente a la

II, la I frente a la III, y la II frente a la III, habiéndose encerrado en una curva cerrada aquellas variables que interpretan significativamente cada componente principal. Por último, la figura 26 es la representación de la componente principal II frente a la III en la cual se han representado los pueblos (con cuadrados), y se han superpuesto las variables (con triángulos).

Se ha trazado una recta de puntos que separa los pueblos del terciario indiferenciado (Arévalo, Santa María del Arroyo, Adanero y Madrigal de las Altas Torres) que corresponden a las mayores salinidades del agua del resto. A su vez se observa en la figura 26 que estos pueblos del terciario indiferenciado y alta salinidad son los que presentan menos caries en conjunto (tanto CAOD como COD), por lo que se puede afirmar, para este caso en estudio, que a mayor salinidad se presentan menos caries. Además, en esta figura 26 se han trazado con líneas cerradas, continuas y discontinuas, los grupos de variables que interpretan las componentes principales.

Por otro lado, es de destacar que a la vista de la figura 23, una parte pequeña de la variabilidad del COD ha entrado a explicar la componente de salinidad, lo que

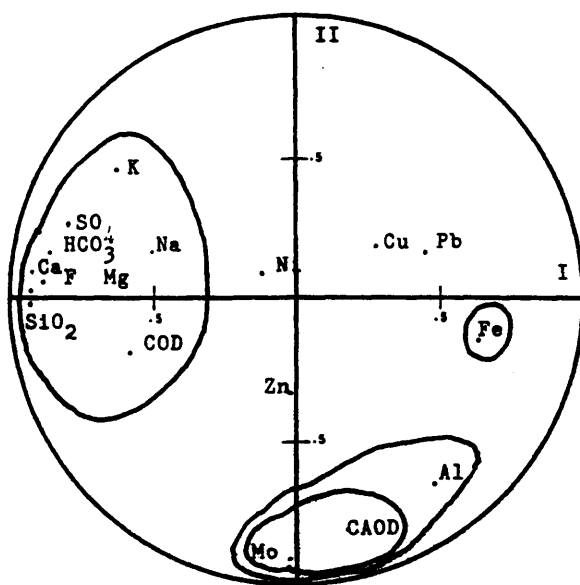


Figura 23.

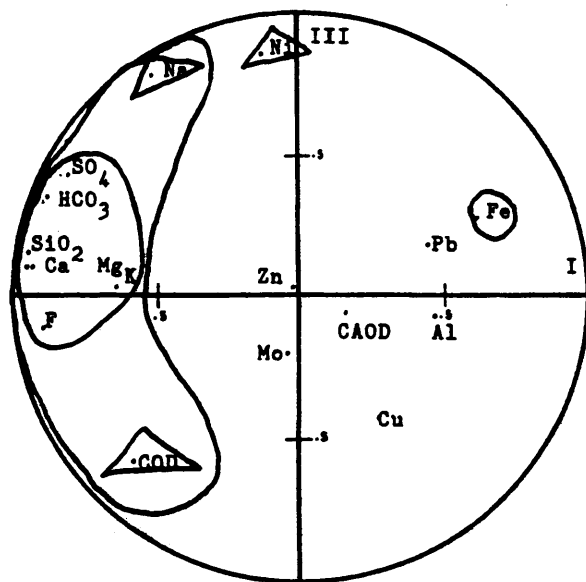


Figura 24.

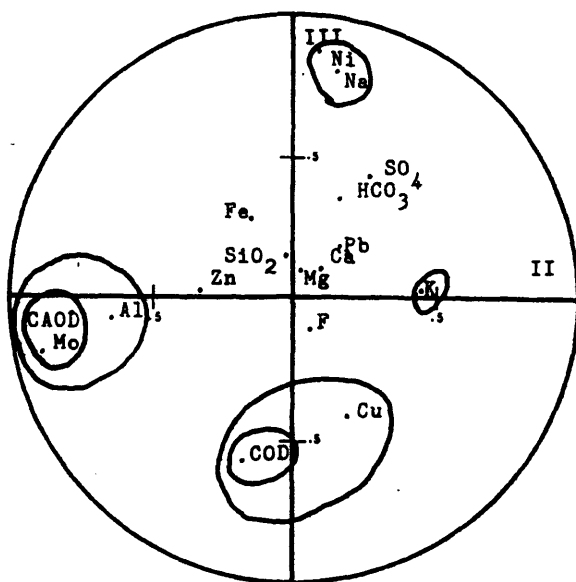


Figura 25.

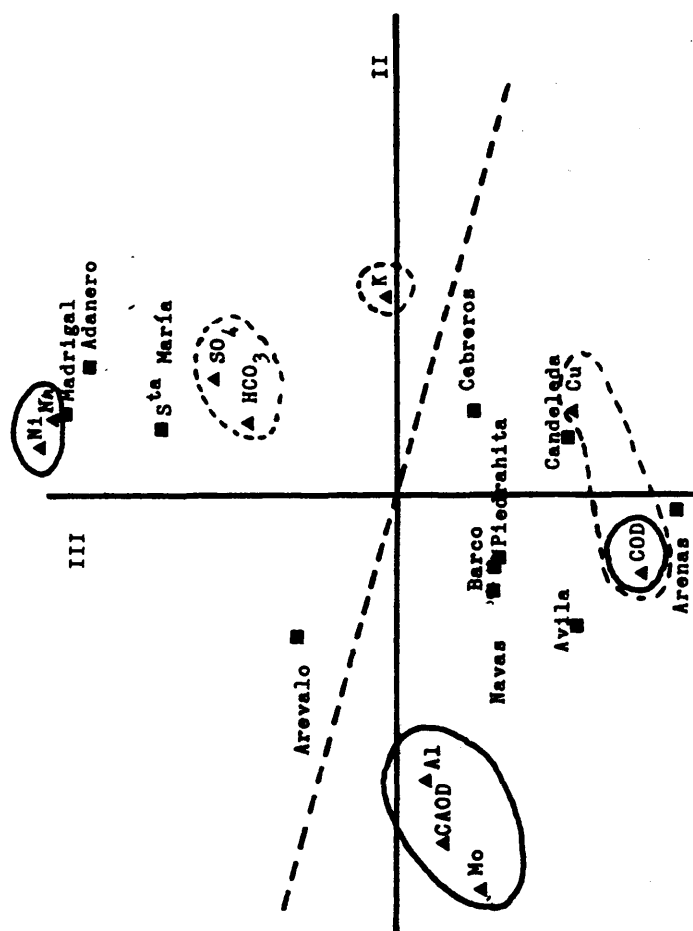


Figura 26.

implica mayor COD a mayor salinidad del agua en estos pueblos de Avila y la población de individuos estudiada, aspecto algo paradójico con la interpretación realizada de la figura 26.

4.4.4.- Eliminación del zinc y plomo para 11 pueblos.

Del análisis de componentes principales anterior, se observa que el zinc y el plomo eran variables extrañas (independientes) a las componentes principales de salinidad, CAOD y COD, por lo que se procede a realizar el análisis de componentes principales sin estas variables.

En la Tabla XLIII se muestran los pesos de las variables en las componentes principales. Igual que en los casos anteriores, la I componente principal es la salinidad, la cual en este caso ha agrupado positivamente al calcio, magnesio, sílice, sulfatos, bicarbonatos, fúdor, potasio, y negativamente al aluminio y hierro, siendo de anotar que también ha agrupado, pero con un peso bajo, al COD y sodio positivamente y al cobre negativamente, siendo la varianza explicada de 52.77% (%VE).

TABLA XLIII

VARIABLE	COMPONENTES PRINCIPALES			
	I	II	III	IV
Ca	.96404	-.15970	-.02873	.01359
Mg	.95612	-.19255	.02068	-.02067
SiO ₂	.92179	-.25749	.07162	-.00496
SO ₄	.82495	-.46808	-.22210	.13287
HCO ₃	.90389	-.37083	-.11013	.08204
F	.96017	.05884	.01963	.01385
Al	-.65482	-.03102	.57199	-.29658
Fe	-.73642	-.33211	.07045	.18819
Cu	-.46789	.23474	-.26028	-.77454
Na	.47811	-.75157	-.16979	.15613
K	.75537	-.08434	-.40162	.15437
Ni	.02427	-.94015	-.14262	.16388
Pb	.00384	.07824	.90836	-.12888
CaO	-.06687	.25274	.04188	.34282
CO ₂	.45350	.24141	.28263	-.72984
%VE	52.77	16.81	12.44	6.66
VEA	.52767	.69586	.62031	.84688

TABLA XLIV

	COMP I	COMP II	COMP III	COMP IV
ADAHENO	12.97730	-4.97166	-.84931	1.62303
AREVALO	2.26152	-1.48987	1.34887	.94894
MADRIGAL	8.82852	-1.45560	.06480	1.22340
AVILA	-4.08236	1.61744	1.21328	-1.23122
STA. MARIA	6.03745	-3.78815	-.12461	1.06786
BARCO	-4.56657	2.42888	-.42818	.13701
PIEDRAHITA	-3.78394	1.44479	.08863	-.85703
CEBREROS	-2.07770	1.96754	-1.28741	.51243
NAVAS	-3.44216	.86638	.72868	-1.07827
ARENAS	-7.36206	2.61129	-.06774	-1.92129
CANDELEDA	-4.81881	.79815	-.67220	-.41784

La II componente principal es la formada por el níquel y el sodio, siendo la varianza explicada del 16.82% (%VE).

La III componente es la formada por el CAOD y el molibdeno, algo por el aluminio y por el potasio, pero éste último en sentido contrario a los anteriores. La varianza explicada es del 12.44% (%VE).

Por último, la IV componente principal es la formada por el COD y el cobre, explicando el 6.67% de la varianza (%VE).

En la Tabla XLIV se muestran los pesos de los pueblos respecto a las cuatro componentes extraídas, no siendo de resaltar, como en los casos anteriores, nada en especial.

En la Figura 27 se muestra la representación superpuesta de los pueblos (con cuadrados) y de las variables (con triángulos) respecto a los componentes I (salinidad) y III (CAOD). Se ve claramente que los pueblos pertenecientes al terciario se agrupan para valores altos de salinidad. Por otro lado se observa claramente

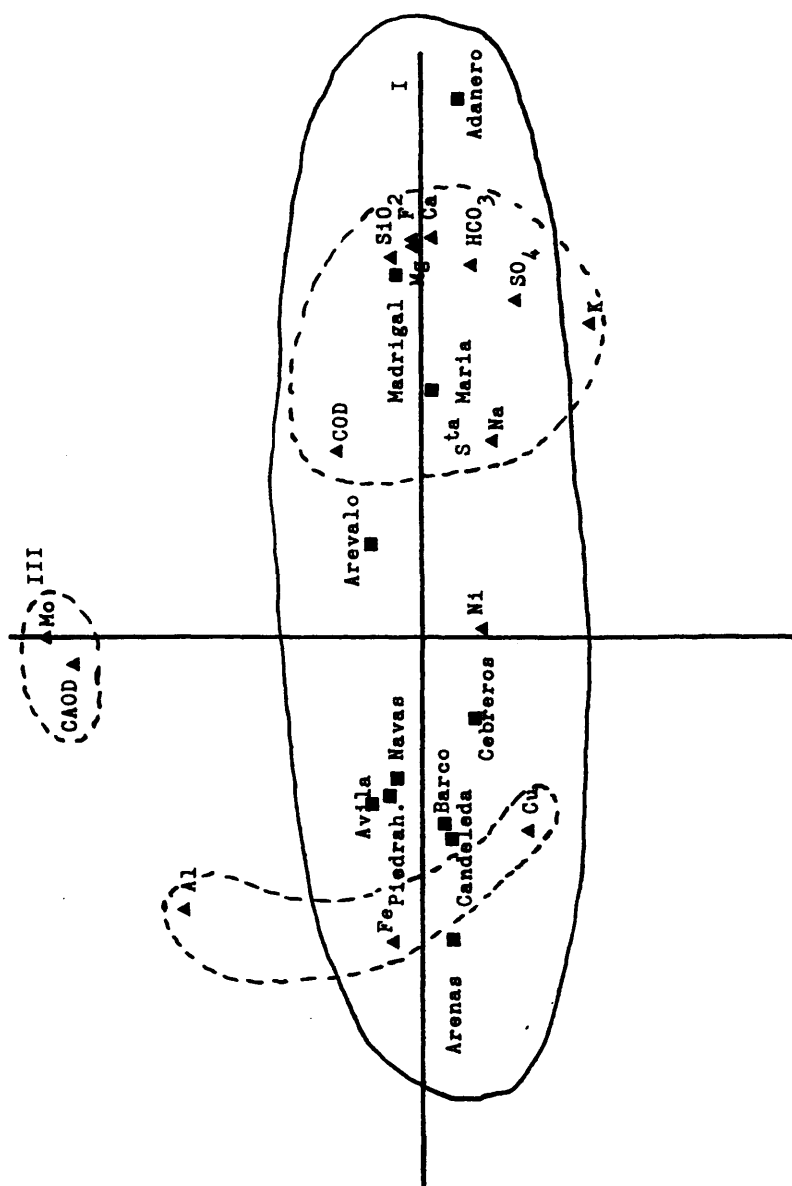


Figura 27.

que todos los pueblos se agrupan compactamente dentro de una elipse (línea cerrada de trazo continuo), en la cual el eje mayor es debido a la salinidad y el eje menor es debido al CAOD, habiéndose representado con una línea cerrada de trazo discontinuo los grupos de variables que interpretan las componentes. Los pueblos que presentan valores de la componente principal III positivos son Madrigal de las Altas Torres, Arévalo, Navas del Marqués, Avila y Piedrahita.

En la figura 28 se muestra superpuestamente la representación de los pesos de los pueblos (con cuadrados) y de las variables (con triángulos), utilizando la componente I (salinidad) y la IV (COD). La interpretación de los pueblos, en cuanto a la componente de la salinidad, es la misma que en el caso anterior, agrupándose los pueblos del terciario para valores altos de salinidad. Respecto a la componente del COD es de observar que presentan valores negativos para los pueblos del terciario (alta salinidad) y para Cebreros y Barco de Avila. Se han envuelto todos los pueblos en una línea cerrada de trazo continuo, y los grupos de variables que interpretan las componentes en líneas cerradas de trazo discontinuo.

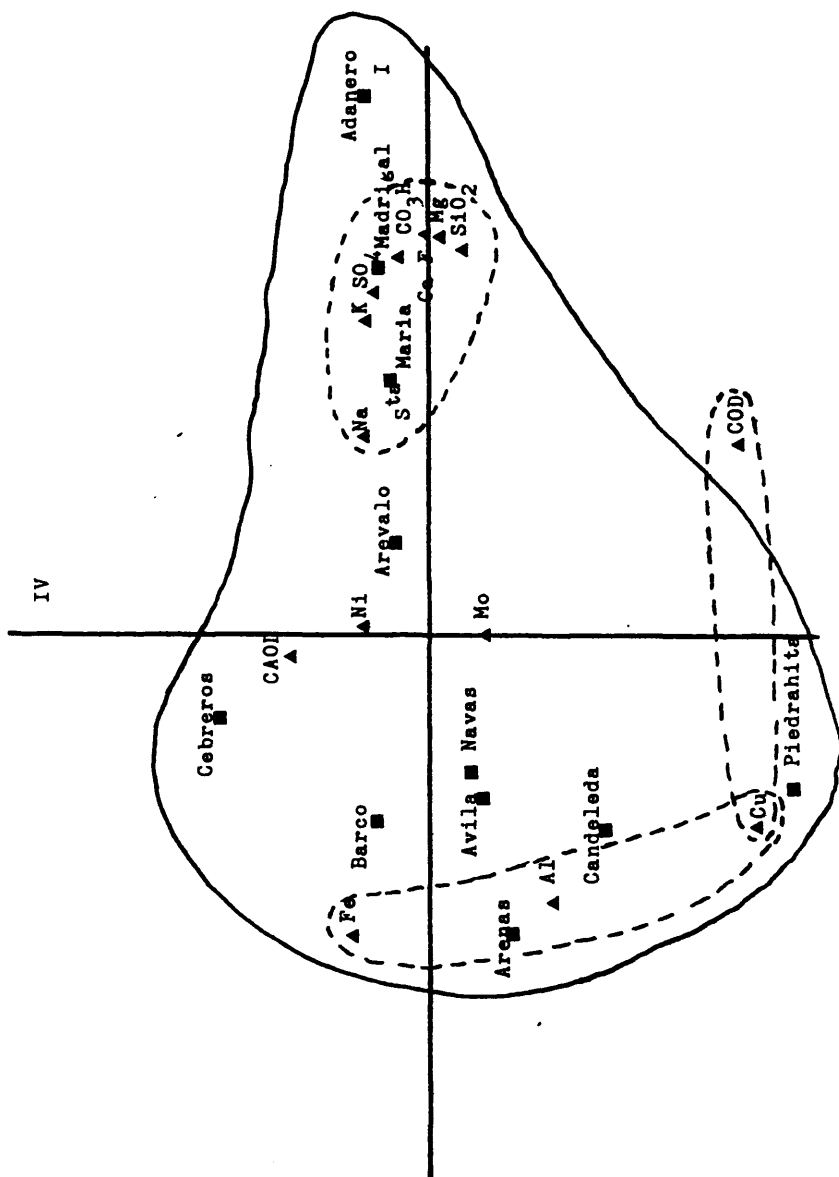


Figura 28.

En la figura 29 se muestra superpuestamente la representación de los pueblos (con cuadrados) y de las variables (con triángulos) para las componentes III (CAOD) y IV (COD), habiéndose representado para este caso únicamente las variables significativas en la formación de las componentes. Se observa que la componente III (CAOD) está formada por las variables CAOD y molibdeno principalmente y el aluminio, y la componente IV (COD) está formada por las variables COD y cobre. Igual que en casos anteriores los pueblos del terciario se han agrupado conjuntamente en la parte superior de la figura, los cuales se han representado con la línea cerrada de trazo continuo superior, mientras que los otros pueblos han sido englobados en la línea cerrada de trazo continuo inferior. Las variables que interpretan las componentes se han envuelto en una línea de trazo discontinuo.

Como consecuencia de este análisis se observa que el níquel y el sodio formaban la II componente principal, independientemente de las otras, por lo que se realizó un análisis de componentes principales sin estas dos variables, no observándose ninguna diferencia notable respecto a las dos anteriores, con la única excepción de que el COD ya no participaba ni ligeramente en

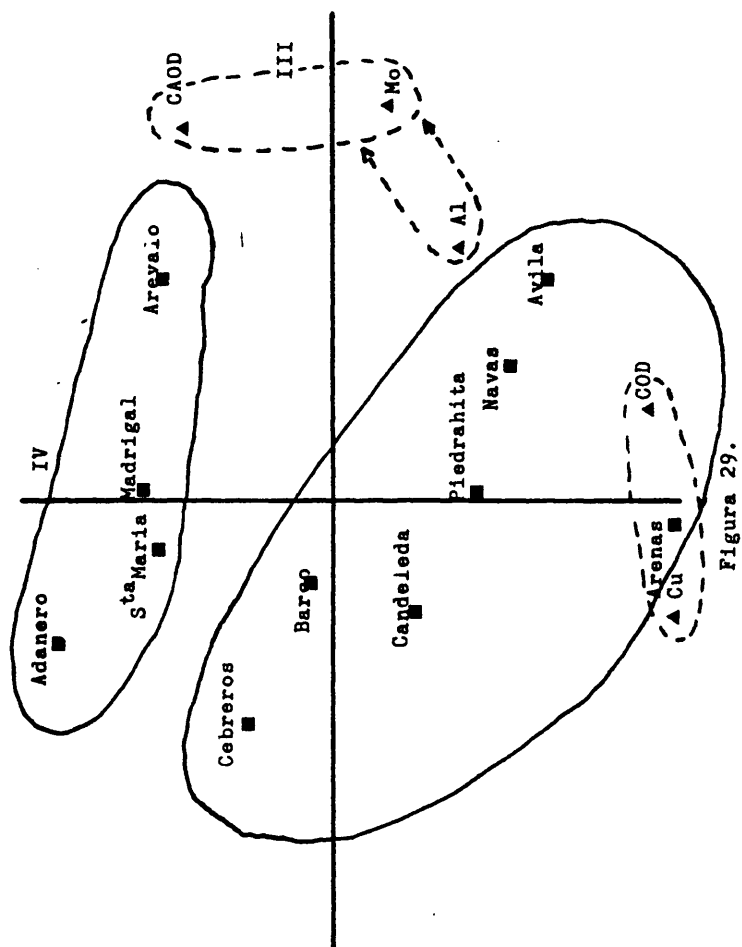


Figura 29.

las componentes de salinidad. Siendo las componentes principales objetivo (CAOD y COD) formadas por las siguientes variables y sus pesos: II componente (CAOD): CAOD (-0.9029), molibdeno (-0.8923) y aluminio (-0.5035); III componente (COD): COD (0.8680), cobre (0.6515) y hierro (-0.5100).

CAPITULO 5

DISCUSION

Desde que Arnold y col⁴⁵ en 1948 estudiando dos ciudades cercanas, Florida y Tennessee observaron que con concentraciones de flúor muy similares (una diferencia de tan sólo 0.1 ppm) no existían grandes diferencias en el índice CAOD señalaron que tenían que existir otros factores distintos del flúor que influyeran en la patología bucodental. A partir de este hecho, han sido muchos los autores que se han dedicado a estudiar la influencia que los metales traza en suelo, alimentos, agua de bebida, esmalte dental y saliva tienen sobre la caries dental, tanto en animales de laboratorio como en el hombre.

Los estudios realizados en animales, fundamentalmente en ratas y hamsters han sido revisados con anterioridad y aquí sólo resaltamos los resultados tan dispares que se han obtenido debido a las diferentes formas químicas en que se ha usado el elemento en estudio, o la



via de administración (tópica, oral con los alimentos o con el agua, inyectables) e incluso si se administra durante el periodo de formación del diente o posteriormente.

En el hombre han sido también muchos los estudios realizados. La mayor parte de ellos surgieron al detectar dos poblaciones con índices de caries muy dispares, no encontrando justificación en la concentración de flúor existente. Pasamos a comentar los trabajos más relevantes realizados en este aspecto.

Los estudios realizados en humanos han sido hechos sobre suelos ricos en determinados elementos. Así, podemos citar el trabajo realizado por varios autores en Nueva Zelanda donde se encontró una diferencia en la prevalencia de caries en dos aldeas adyacentes, Napier y Hastings. Diversos autores pasaron a estudiar el porqué de esta diferencia en la salud bucodental de los habitantes de dichas ciudades, realizando análisis en suelo, agua, plantas, esmalte humano y orina. Los vegetales que crecían en la ciudad de baja caries contenían altas concentraciones de molibdeno, aluminio y titanio y concentraciones menores de manganeso, cobre, bario y estroncio

en comparación con los vegetales analizados en la ciudad de alta caries. También se encontraron diferencias en las muestras de orina analizadas entre ambas ciudades.

Han sido varios los autores que han citado que suelos alcalinos están asociados con baja prevalencia de caries (Barnes, 1969)¹⁰, lo cual coincide con nuestros resultados. Este autor realizó un estudio de elementos traza en suelo, alimentos y agua y su relación con la caries.

Otros autores (Schameschula y col. 1978)¹⁰⁶ no sólo estudian los elementos traza del suelo y su influencia sobre la caries, sino que también la composición del esmalte, placa y saliva y la influencia que esta composición tiene sobre la caries. Schneider (1986)¹⁰⁷ estudió la composición del esmalte dental, analizando 13 elementos y su relación con la caries, encontrando que elementos como el zinc, cobre y hierro, cuando están presentes en el esmalte dental tienen efecto cariostático y que otros, especialmente el níquel, tienen efecto cariogénico.

Nuestro estudio no tiene nada que ver con ningún otro que se haya realizado y que ya han sido comentado

dos extensamente en esta investigación. Nosotros elegimos 13 pueblos de la provincia de Avila, distribuidos por toda la geografía de dicha provincia y que corresponden, según el estudio geológico realizado, a tres roquedales claramente diferenciados: terciario indiferenciado, rocas metamórficas indiferenciadas y granitos indiferenciados. En estos 13 pueblos se han analizado 27 parámetros en las aguas de bebida, se ha realizado un estudio geológico de la zona y se ha estudiado la salud bucodental de un determinado grupo de población ubicado en cada pueblo.

A la hora de comentar la acción de cada elemento que hemos encontrado era significativo, se ha intentado compararla con lo que indican los trabajos más relevantes realizados en el hombre y omitiendo los realizados en animales de laboratorio con el fin de simplificar este apartado y dado que ya han sido comentados ampliamente.

El Mo es un metal esencial para la vida, siendo el agua de bebida una de sus fuentes. Este elemento puede aumentar la absorción de flúor en el estómago. Las concentraciones encontradas en las aguas estudiadas son

del orden de las que se encuentran en los alimentos, 2.44 $\mu\text{g/L}$ la máxima, en Cebrenos, a 0.41 $\mu\text{g/L}$ en Madrigal de las Altas Torres.

Revisados los trabajos publicados con anterioridad sobre la correlación del Mo con la caries dental en el hombre, encontramos autores que apuntan una relación negativa (Nagy y Polyik, 1955) (Ludwig y col. 1960, 1964)³⁸ (Anderson, 1965, 1969)³⁹, (Adkins y Losed, 1970)⁴⁰. Otros, en cambio, postulan todo lo contrario, estableciendo una relación positiva entre ambos parámetros (Bertrand, 1973)⁴¹. Y también hay quienes no encuentran ningún tipo de relación causa efecto (Curzon y col. 1971)⁴².

En el análisis de la muestra objeto de nuestro estudio aparece claramente una relación de proporcionalidad directa entre Mo y CAOD. Es decir, a mayor concentración de Mo se sigue un aumento en la incidencia de caries en la dentición permanente humana, no evidenciándose ninguna repercusión en la dentición temporal.

El Cu se encuentra en todas las aguas analizadas, excepto en Arévalo y Madrigal de las Altas Torres. Es un nutriente esencial, estando las concentraciones ha

lladas muy lejos de lo que indica como límite la Reglamentación Técnica Sanitaria de 100 µg/L como orientador de calidad y 1500 µg/L como tolerable.

El conocimiento del papel que juega el Cu en la patología bucodentaria en el hombre es impreciso en la actualidad, tal vez debido a la dificultad que existe para el estudio aislado de los diferentes metales traza. Así, vemos como los trabajos de Adkins y Losee (1970)⁴, Ludwig y col (1970)²⁴ y Curzon y Bibby (1970)⁶, que señalan la correlación entre el incremento de este elemento y un aumento en la patología dentaria, están en contraposición con las conclusiones de los trabajos efectuados por Rothman y col (1972)²¹, Glass y col (1973)²² que establecen todo lo contrario.

En nuestro caso concreto, y según se desprende de la figura 8 podemos observar como, a una menor concentración de Cu en agua de bebida, se sigue un aumento del índice CAOD. Es decir, ambos parámetros se encuentran en proporción inversa. El mismo resultado obtenemos al estudiar todas las variables, tanto con los 20 pueblos como con los 11 pueblos, según se puede apreciar en las tablas XXXVII y XXXIX.

Como contraste, y según se desprende de la figura 12, la relación entre la concentración de Cu y el índice COD es directamente proporcional, es decir, a mayor incremento en el Cu mayor incidencia de patología en la dentición temporal. Lo mismo aparece al relacionar los 13 pueblos con todas las variables (tabla XXXVII) y al estudiar los 11 pueblos sin el pH, conductividad, DQO, Zn y Pb (tabla XLIII).

En todas las muestras analizadas hemos detectado Pb en concentraciones que oscilan entre 3 y 48 $\mu\text{g/L}$, esta última en Arenas de San Pedro, que se encuentra rozando la concentración máxima admisible que la CEE fija en 50 $\mu\text{g/L}$.

La casi totalidad de los trabajos consultados, establece una relación de proporcionalidad directa entre un aumento de la concentración de Pb y caries dental (Barnes y Colleagues, 1969 - 1970)²¹ (Anderson y col. 1976)²² (Davies, 1978)²³ (Curzon y Bibby, 1970)²⁴ los cuales responsabilizan del aumento de caries, en los individuos estudiados, al Pb de su suelo.

Nosotros, en cambio, una vez procesados los da

tos, y según se desprende de la Tabla XXXIX, encontramos que existe una relación inversa, si bien no muy significativa, entre el Pb de las aguas de bebida y el índice CAOD. No se encuentra, sin embargo, ninguna correlación, ni positiva ni negativa, entre las concentraciones de este elemento y el índice COD.

El Zn se encuentra en concentraciones que van de 9 $\mu\text{g/L}$ en Mombeltrán a 345 $\mu\text{g/L}$ en Candelada, debido sin duda a la disolución procedente de alguna tubería.

Ha sido difícil llegar a conclusiones claras sobre el efecto que produce el Zn sobre los dientes humanos, y tal vez por la dificultad de aislarlo de otros elementos traza, los resultados han sido contradictorios. Así, Khrosh en 1966⁵⁶ dice que el Zn disminuye la frecuencia de caries. Poco después Curzon en 1970⁶⁴ indica que el Zn junto con el Cu y el Pb están asociados a alta incidencia de caries. Los mismos resultados obtienen Retief y col. en 1978.¹²⁹

Helle y col. 1977¹⁵⁰ estudiando la influencia de nueve macro y microminerales en agua de bebida encuentran una relación negativa para el Zn. Años más

tando repiten el estudio, relacionando la composición mineral del diente con las caries, encontrando en esta ocasión que a bajas concentraciones de Zn existían pocas caries. Esto se explica por la alta concentración de flúor existente en el agua de bebida que utilizaron para su estudio y ser este el responsable de la baja prevalencia de caries.

En nuestro estudio y para la muestra analizada, hemos encontrado una relación positiva entre el CAOD y el Zn y una relación negativa entre este elemento y el COD pero con valores poco significativos, según se puede apreciar en la Tabla XXXVII.

Existen otros elementos que han sido muy poco estudiados de acuerdo con la literatura científica consultada, pero debido a que hemos encontrado cierta relación, pasamos a comentar la misma.

En lo referente al Na y el K, observamos que las aguas de nuestro estudio procedentes de terrenos graníticos presentan concentraciones máximas de 6 mg/L para el Na y de 1 mg/L y aún menores, para el K, y que las de origen terciario están en unos valores medios de 20 mg/L

para el Na (16, 26, 13 mg/L llegando incluso a 77 mg/L en Madrigal de las Altas Torres) y considerablemente menores para el K, del cual se obtienen los mayores valores de concentración en Arévalo con 3 mg/L.

Consultados estudios anteriores sobre la repercusión de ambos metales, no existen trabajos que documenten la influencia del Na, salvo la circunstancia de encontrarse como un macroelemento constituyente del esmalte dental humano. En cuanto al K, hay un trabajo de Curzon en 1977⁶⁷ en el que le atribuye una relación negativa en la formación de caries, si bien, posteriormente, en 1978, Curzon y Crocker⁷⁴ no encontraron correlación, ni positiva ni negativa entre el K y la caries, criterio este que hacen extensivo a otros elementos traza.

En la investigación que presentamos, y para la muestra que hemos elegido, observamos (figura 9) una relación positiva, es decir, de proporcionalidad directa entre el Na y el índice COD.

El Ni se presenta en concentraciones mínimas en todas las muestras analizadas, con un máximo de 1 µg/L en Madrigal de las Altas Torres y valores inferior-

res a 0.1 $\mu\text{g/L}$, que era lo mínimo que detectaba el método analítico seguido en nuestro estudio, en varios pueblos.

Son pocos los estudios que relacionan al Ni con la caries dental en humanos. Un trabajo de Rothman y col. (1972)³⁰⁴ contempla la existencia de Ni en el suelo de ciudades con bajo índice de caries. Navia (1970) cita el Ni con un efecto dudoso y Forbes y Smith en 1952 muestran que las sales de Ni ejercen una acción inhibitoria sobre la producción ácida en la saliva.

En nuestra investigación es de hacer notar la relación positiva existente (Tabla XXXIX) entre el Ni y el COD, como igualmente se puede deducir de la figura 10. No se ha encontrado, sin embargo, ninguna relación con el CAOD.

Las relaciones entre los distintos elementos y los índices CAOD y COD utilizados en nuestro estudio, fluctúa en función del tipo y número de variables introducidas en cada etapa del análisis.

Hemos de señalar que en este trabajo no hemos encontrado, en ningún momento, una relación entre el COD

y el CAOD, siendo estas dos variables, en todo momento, independientes. A su vez, se agrupan por separado con diferentes metales. Este dato lo interpretamos debido a que en nuestra muestra elegida han sido mayor el número de dientes temporales estudiados, dando una media por niño de 4.7, mientras que hemos estudiado una media de 17.3 diente primario por niño. Además, es de hacer notar, que los premolares permanentes aparecen a la edad de 10 - 12 años, y dado que en nuestra muestra, las personas más adultas en que hemos estudiado la salud bucodental son de 14 años, los dientes son muy jóvenes. Si a estos mismos individuos los siguiéramos estudiando a lo largo de su vida, es de suponer que nos aparecería el mismo índice de caries que en los dientes permanentes.

El valor del flúor como preventivo de la caries dental está aceptado por todos. Hay que resaltar como, en ningún momento, hemos encontrado una relación de los índices de caries con el flúor. Con toda seguridad se debe a las mínimas cantidades de flúor halladas en nuestra zona, en donde en 7 de los 13 pueblos estudiados, no existía flúor ($< 0.1 \mu\text{g/L}$ que era la cantidad mínima que detectábamos, según el método analítico seguido). En los 6 pueblos restantes la concentración de

flúor detectado oscila desde 22.0 $\mu\text{g/L}$ en Lanzahita a 290 $\mu\text{g/L}$ en Santa María del Arroyo. Como podemos observar, estos valores están muy por debajo de los recomendados en las poblaciones al fluorar el agua y que actúe como preventivo de la caries dental. Así, la Legislación Española para aguas de abastecimiento público (R.D. 1423 - 1982)¹⁶ limita el contenido de flúor en 1.5 ppm (1.500 $\mu\text{g/L}$) e igual para las aguas de bebida envasadas (R.D. 2119 - 1981). La CEE¹⁷ tiene normas semejantes en función de la temperatura media del lugar.

Existen 4 elementos que consideramos de interés, pero que no han podido ser introducidos en el análisis multivariante debido a que en la mayor parte de los pueblos daban valores por debajo del límite analítico seguido. Estos elementos son: cadmio, manganeso, litio y estroncio.

Es importante hacer notar la dificultad con que nos encontramos a la hora de definir la acción de determinados metales traza debido a la imposibilidad de estudiar sus efectos aisladamente. En conjunto, se puede concluir, insistiendo una vez más en la asociación inversa que existe entre la caries y el contenido de elemen-

tos alcalinos en los suelos y aguas (alimentos), especialmente calcio, magnesio, estroncio, bario, potasio y litio. Por el contrario, parece existir una relación directa entre la prevalencia de caries y las concentraciones de Cu y Pb. Otro aspecto que no podemos dejar de considerar es la posible influencia que ciertos microelementos puedan modificar la salud bucodentaria en función del contenido que de ellos puede poseer el esmalte dentario, la placa bacteriana o la saliva.

En el análisis de agrupamiento de individuos (Fig. 14) se nos manifiesta lo que por otra parte ya habíamos observado en la contemplación del Mapa Geológico y de los valores de la conductividad de las aguas de los pueblos considerados. En el dendograma se observan claramente tres grupos de pueblos que están situados respectivamente en el terciario indiferenciado (Arévalo 210, Madrigal de las Altas Torres 400, Adanero 360 y Santa María del Arroyo 248 μ mos. cm respectivamente), a rocas metamórficas indiferenciadas (Barco de Avila 22, Arenas de San Pedro 18 y Candeleda 16 μ mos. cm) y a granitos indiferenciados (Monteltrán 36, Lanzahita 28, Navas del Marqués 40, Avila 44, Cebreneros 62 y Piedrahita 35 μ mos. cm).

Como era de esperar, la mineralización de las aguas que drenan estos tipos de terreno y que abastecen a las respectivas poblaciones estudiadas, a pesar de su distancia geográfica, tienen una composición geoquímica análoga que permite su agrupamiento. Somos conscientes, al realizar la discusión, que hay otros factores de riesgo que pueden modificar la salud bucodental y que hemos eliminado conscientemente su estudio, aunque lógicamente hemos intentado elegir poblaciones con características socioculturales y económicas lo más semejantes posible, para hacer la muestra lo más homogénea. Estos factores son:

Clima (temperatura, pluviometría, horas de sol, altitud, latitud, longitud geográfica, humedad relativa, presión atmosférica, etc.).

Factores socioeconómicos (clase de trabajo, intensidad del mismo, si está pluriempleado, número de coches por familia, casa propia, nivel de vida, tipo de alimentación, etc.).

Factores de conducta (sobrealimentación, tipos de alimentos que se consumen, inactividad física, consumo de tabaco, estrés permanente, hábitos de limpieza como cepillado de boca, etc.).

CAPITULO 6

CONCLUSIONES.

1.- Se han elegido 13 pueblos de la Provincia de Avila distribuidos aleatoriamente por toda la geografía de la provincia, y que corresponden, desde el punto de vista geológico, a tres roquedos claramente diferenciados: terciario indiferenciado, rocas metamórficas indiferenciadas y granitos indiferenciados. En estos 13 pueblos se han determinado, en las aguas de bebida, 27 parámetros y se ha estudiado la salud bucodental de un determinado grupo de población ubicado en cada pueblo.

Los resultados obtenidos se ha intentado compararlos con los trabajos más relevantes realizados en el hombre por los distintos investigadores y estudiado con más detalle en el barrido bibliográfico

2.- Somos conscientes de la enorme complejidad que presenta la investigación que abordamos, ya que son muchos los factores que intervienen en los resultados. De aquí que no sólo nosotros, sino también los investigadores que se han ocupado de estos aspectos no sean coinci

dentes en las conclusiones a que llegan en cada uno de sus experimentos, ya que cada uno tiene en cuenta factores que otros ni consideran ni les dan importancia. Por otra parte, no se normalizan ni los sujetos objeto de estudio ni las técnicas de análisis utilizadas por cada laboratorio para obtener los datos de la investigación.

En nuestra investigación no hemos considerado otro factor de riesgo, en relación con la salud bucodental, que el agua de bebida en un momento puntual, generalizando este dato. Así, si el agua contenía flúor, aunque fuese en mínimas cantidades, asumimos que este dato se presenta con frecuencia. Somos conscientes, y lo hemos citado varias veces a lo largo de ésta investigación, que en la salud o enfermedad en general de la población y de la bucodental en particular, existen otros factores de riesgo.

3.- De nuestras observaciones realizadas, hemos obtenido la certeza de coincidencia con las realizadas por la mayor parte de los autores consultados, y podemos concluir señalando la dificultad que supone estudiar cada elemento por separado, dada la influencia que ejercen unos sobre otros y la imposibilidad que existe para con-

cer su acción aisladamente, ya que en la mayor parte de los casos se encuentran juntos en diferentes concentraciones.

4.- Se ha comprobado de una manera manifiesta la relación que existe, por otra parte ya señalada por especialistas en geoquímica de las aguas, entre la mineralización del agua y los terrenos que drena. En nuestro caso, a las poblaciones asentadas sobre terrenos graníticos se les suministra aguas muy poco mineralizadas, con una tendencia muy grande a disolver metales. Lo contrario ocurre en las poblaciones asentadas sobre terrenos del terciario, que consumen aguas medianamente mineralizadas. Estas características influyen en los resultados deducidos por nosotros.

5.- En nuestra investigación, en relación con el molibdeno, metal esencial para la vida, el agua de bebida es una de sus fuentes, y sabemos que este elemento puede aumentar la absorción de flúor en el estómago.

Las concentraciones encontradas en las aguas estudiadas van de 2.44 $\mu\text{g/L}$ en Cebrenos a 0.41 $\mu\text{g/L}$ en Marginal de las Altas Torres.

En el análisis de la muestra objeto de nuestra investigación, aparece claramente una relación de proporcionalidad directa entre el molibdeno y CAOD, o sea que a mayor concentración de molibdeno se sigue un aumento de la incidencia de caries en la dentición permanente humana, no evidenciándose ninguna repercusión en la dentición temporal, lo cual está en desacuerdo con la mayor parte de los autores.

El cobre, que es un nutriente esencial, se encuentra en todas las aguas analizadas, excepto en Arévalo y en Madrigal de las Altas Torres. Su concentración está muy lejos de la permitida por las legislaciones vigentes.

En nuestra investigación encontramos que (Figura 8) a una menor concentración de cobre en el agua de bebida, se sigue un aumento del Índice CAOD, encontrándose por tanto en proporción inversa.

En la casi totalidad de los trabajos consultados se establece una relación de proporcionalidad directa entre un aumento en la concentración de este elemento y la caries dental. En nuestra investigación, según se despren-

de de la Tabla XXXIX, encontramos una relación inversa, si bien no muy significativa, entre el plomo de las aguas de bebida y el índice CAOD. En relación con el COD no encontramos ninguna correlación.

El zinc se encuentra en las aguas de abastecimiento de todas las poblaciones estudiadas, en concentraciones que van desde 345 $\mu\text{g/L}$ a 9 $\mu\text{g/L}$.

En nuestra investigación hemos encontrado una relación positiva entre el CAOD y el zinc y una relación negativa entre este elemento y el COD aunque esta última es muy poco significativa.

En relación con el sodio se presentan concentraciones que van de 6 mg/L a 77 mg/L. Si observamos la figura 9, vemos que puede existir una relación positiva (proporcionalidad directa) entre el sodio y el índice COD.

6.- El que no hayamos encontrado ninguna relación del fílder con las caries se debe, sin duda, a los niveles mínimos de fílder existentes, e incluso en muchos pueblos, a su ausencia. Tal vez habría que plantearse que

metal o conjunto de metales están ejerciendo una influencia cariostática para que en ausencia de flúor, los índices CAOD y COD fluctúen.

7.- Lo que podemos expresar, claramente deducido de nuestra investigación, es que los suelos alcalinos, especialmente ricos en Ca, Mo, Sr, K y Li, presentan una relación inversa con la caries. No así los suelos ácidos, que presentan mayor índice de caries en su población.

8.- Esta investigación no puede ser considerada como una meta por sí misma, sino como un punto de partida para realizar otras que permitan conocer, con mayor profundidad, la influencia que ejercen los metales traza ingeridos por el hombre a través del agua y alimentos, dentro de las condiciones medioambientales características de la geografía española.

RIPIJOSPAFIA

- 1.- A.D.A.: "Fluoridation Facts: Answers to questions about fluoridation." 1974-1980.
- 2.- ADLER, P. et al.: "Fluoruros y salud." O.M.S. Ginebra, 1972.
- 3.- ADLER, P.; STPAUB, J.: "A water-borne caries-protective agent other than fluorine." Acta Med. Hung. 1953; 4:221-4.
- 4.- ADKINS, B.L.; LOSEE, F.L.: "A study of the covariation of dental caries prevalence and multiple trace element content of water supplies." N.Y. State Dent J. 1970; 36:618-22.
- 5.- AFSETH, J.: "Metals and dental caries.- In Demineralisation and Remineralisation of the Teeth." IRL Press Oxford: Washington, 1983.
- 6.- AFSETH, J. et al.: "Aspects of Cu^{2+} and Zn^{2+} in mouth rinses with regards to dental health." Acta Pharmacol. Toxicol. (Copenh) 1986; 56(7):300-4.
- 7.- AFSETH, J. et al.: "Effect of copper applied topically or in drinking water on experimental caries in rats." Caries Res. 1984; 18(5):434-9.
- 8.- ALTSHULLER, L.F. et al.: "Deciduous teeth as an index of body burden of lead." J. Pediatr. 1962; 60:224-9.
- 9.- AMERICAN ACADEMY OF PEDODONTICS: OFFICERS-EXECUTIVE COMMITTEE.: "Fluorides: An Update for Dental Practice." MEDCOM, 1976.
- 10.- ANDERSON, R.J.: "Dental caries prevalence in relation to trace elements." Br. Dent. J. 1966; 120:271-75.
- 11.- ANDERSON, R.J.: "The relationship between dental conditions and the trace element molybdenum." Caries Res. 1969; 3:75-87.

- 12.- ANDERSON, P.J. et al.: "Dental caries prevalence in a heavy metal contaminated area of the west of England." Br. Dent. J. 1976; 141:311-4.
- 13.- ANGINO, E. et al.: "Drinking water quality and chronic disease." Environmental Science & Technology, 1977; 11(7):661-5.
- 14.- ARANHA, H. et al.: "Effect of trace metals on growth of *Streptococcus mutans* in a teflon chemostat." Infect Immun (UNITED STATES), Feb. 1982; 35(2):456-60.
- 15.- ARNOLD, F.A.: "Fluorine in drinking water: Its effect on dental caries." JADA 1948; 36:28-36.
- 16.- ARRIBAS, A; JIMENEZ, E.: "Mapa geológico de España." Hojas n° 37 y 44 (Salamanca) 1/200.000 Inst. Geol. Min. Esp. 1972.
- 17.- ATHANASSOULI, T.M. et al.: "Dental caries and strontium concentration in drinking water and surface enamel." J. Dent. Res. Sep. 1983; 62(9):989-91.
- 18.- AUB, J.C. et al.: "Lead poisoning." Medicine 1925; 4: 1-250.
- 19.- AVTSYN, A.P. et al.: "Principles for classification of diseases of a biogeochemical nature." Arkh. Patol. 1983; 45(9):1-11.
- 20.- BARMES, D.R.: "Caries etiology in Sepik villages-Trace elements, micronutrient and macronutrient content of soil and food." Caries Res. 1969; 3:44-59.
- 21.- BARMES, D.E. et al.: "Caries aetiology in Papua-New Guinea, Associations in soil, food and water." WHO BULLETIN, 1970; 43(6):769-84.
- 22.- BARNETT, V.: "Principles and methods for handling outliers in data sets." Ed. Wright, T. Florida, 1983.
- 23.- BATES, D; NAVIA, J.M.: "Chemotherapeutic effect of zinc on *streptococcus mutans* and rat dental caries." Arch. Oral Biol. 1979; 24:799-805.

- 24.- BAUDEN, J.V.; HAMMARSTROM, L.E.: "Autoradiography of selenium-75 in developing rat teeth and bone." Caries Res. 1977; 11:195-203.
- 25.- BEATSON, C.: "Methaemoglobinaemia-Nitrates in Drinking Water." Environmental Health. Feb. 1978; 31-5.
- 26.- BEIGHTON, D.; McDOUGALL, W.A.: "The influence of certain added waterborne trace elements on the percentage bacterial composition of tooth fissure plaque from conventional Sprague-Dawley rats." Arch. Oral Biol. 1981; 26:419-25.
- 27.- BEIGHTON, D.: "The influence of manganese on carbohydrate metabolism and caries induction by Streptococcus mutans strain Ingbritt." Caries Res. 1982; 16(2):189-92.
- 28.- BERTPAND, G.: "Clinical study of the cariostatic effect of molybdenum on children." Rev. Odonto-Stomat Midi (France) 1973; 31:27-42.
- 29.- BIRD, E.D.; THOMAS, W.C.: "Effects of metal ions on apatite crystal formation." Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1963; 112:640-3.
- 30.- BIRD, E.D.; THOMAS, W.C.: "Inhibition of mineralization and apatite crystal formation by various ions." Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1979; 112:640-3.
- 31.- BOWEN, W.H.: "The effects of selenium and vanadium on caries activity in monkey (M. irus)." J. Irish Dent. Assoc. 1972; 18:83-9.
- 32.- BOWEN, W.H. et al.: "The microbiology and biochemistry of plaque, saliva and drinking water from two communities with contrasting levels of caries in Colombia, S.A." J. Dent. Res. Oct. 1977. 56 Spec No pC32-9.
- 33.- BOWES, M.M.; MURRAY, J.H.: "Enamel and dental analyses." Br. Dent. J. 1963; 61:473-6.

- 34.- BOYERS,C.L. et al.: "Effects of silicone oil on the teeth of caries-susceptible rats when applied by toothbrushing and by inclusion in the diet." J. Dent. Res. 1963; 42:1517-9.
- 35.- BRITISH DENTAL ASSOCIATION.: "Fluoridation of water supplies: Questions and Answers." London, 1976.
- 36.- BRITTON,T.L. et al.: "Cariostasis by moderate doses of selenium in the rat model." Arch. Environ. Health, Mar-Apr. 1980; 35(2):74-6.
- 37.- BRUDEVOLD,F.; STEADMAN,L.T.: "The distribution of lead in human enamel." J. Dent. Res. 1956; 35:430-7.
- 38.- BRUDEVOLD,F. et al.: "A study of zinc in human teeth." Arch. Oral Biol. 1963; 8:135-44.
- 39.- BRUDEVOLD,F. et al.: "Physico-chemical aspects of the enamel-saliva system." Adv. Fluorine Res. 1965; 3: 63-78.
- 40.- BURK,R.F.: "Selenium in Man." Prasad A.S., Oberleas D. (eds): Trace Elements in Human Health and Disease. vol. 2. Essential and Toxic Elements. Academic Press, New York, 1976; 105-33.
- 41.- BUTTNER,W.: "Effects of some trace elements on fluoride retention and dental caries." Arch. Oral Biol. 1961; 6:40-49.
- 42.- BUTTNER,W.: "Action of trace elements on the metabolism of fluoride." J. Dent. Res. 1963; 42:453-60.
- 43.- CADELL,P.B.; COUSINS,F.B.: "Urinary selenium and dental caries." Nature, 1960; 185:863-4.
- 44.- CALABRESE,E.J. et al.: "Elevated levels of sodium in community drinking water." JAWWA Nov. 1980; 645-9.
- 45.- CALABRESE,E.J.: "Role of Epidemiology Studies in Deriving Drinking Water Standards for Metals." Environ Health Perspect (UNITED STATES), Oct. 1983; 52:99-106.

- 46.- CARROL, M.W. et al.: "Heavy Metals in Sydney Drinking Water Supplies." Australian Water&Wastewater Association Technical Papers, Sydney, April 11-15: 1983; 13 pp.
- 47.- CASTILLO-MERCADO, R.; BIBBY, B.G.: "Trace element effects on enamel pigmentation, incisor growth and molar morphology in rats." Arch. Oral Biol. 1973; 18:629-35.
- 48.- CATALAN LAFUENTE, J.G.: "Química del Agua." Edit. Catalán Lafuente, Madrid, 1981. 2ª Ed. 423 pp.
- 49.- CATALAN ALONSO, J.M.: "Caracterización quimiométrica de yacimientos de carbón." Tesis Doctoral. E.T.S. de I.M. de Madrid. Junio 1987.
- 49 bis.- CATALAN ALONSO, J.M.: "Análisis estadístico univariante." III Curso de Tratamiento Estadístico-matemático de datos geológicos y mineros. Fundación Benéfico Docente Gomez Pardo. Madrid 19-23 Feb. 1990a 35 pp.
- 50.- CATALAN ALONSO, J.M.; HERNANDEZ MUÑOZ, M.I.: "Análisis estadístico univariante" Feb 1990a. 35 pp. "Análisis de agrupamiento." 1990b. 16 pp. "Análisis de componentes principales." 1990c. 10 pp. "Captura y depuración primaria de datos." 1990d. 12 pp. III Curso de Tratamiento Estadístico-matemático de datos geológicos y mineros. Fund. Benéfico Docente Gomez Pardo. Madrid 19-23 Feb. 1990b.
- 51.- CATEDRA GEODINAMICA INTERNA. Universidad Madrid. IGME.: "Mapa Geológico de España." Inst. Geológico y Minero de España. Hoja 45, 1/200.000, 1971.
- 52.- CAUFIELD, P.W.; GIBBONS, R.J.: "Suppression of S. mutans in the mouths of humans by a dental prophylaxis and tropically applied iodine." J. Dent. Res. 1979; 58: 1317-26.
- 53.- CAUFIELD, P.W.: "Combined effect of iodine and sodium fluoride on dental caries in rats and the variability of S. mutans in vitro." Caries Res. 1981; 15: 484-91.

- 54.- C.F.F. "Normes pour les Analyses de l'Eau Potable." I.O., 1 Sept. 1978, 21. N.O. 208. 2-11.
- 55.- CRS-IMINSA.: "Mapas geológicos." E 1/50,000 segunda serie. Proyecto MAGNA nº 480, 504, 505 y 506. Departamento de Publicaciones. Ministerio de Industria. IGME; 1982.
- 56.- CHACON ORETA, E.: "Prácticas de Análisis Multivariante." Apuntes Cátedra de Estadística Aplicada. E.T.S.I. de Minas. Universidad Politécnica. Madrid 1980. 84 pp.
- 57.- CHACON ORETA, E.; MIGUEZ MAPIN, F.: "Estadística aplicada." Fundación Gómez Pardo. Madrid, 1980.
- 58.- CHACON ORETA, E.: "Introducción al análisis multivariante." Apuntes Cátedra de Estadística Aplicada. E.T.S.I. de Minas. Universidad Politécnica. Madrid 1982. 30 pp.
- 59.- CHACON YERICA, E.: "Curso breve de Estadística." Public. Universidad de Deusto. Bilbao, 1974. 278 pp
- 60.- CLAYCOMB, C.K. et al.: "Presence of Se⁷⁵ in rat saliva after intracardiac injection of radioactive sodium selenite." J. Dent. Res. 1960; 39:1264.
- 61.- CRANE, D.B.: "The effect of molybdenum on fluoride absorption." J. Dent. Res. 1960; 39:704(abs).
- 62.- CRAWFORD, A.W.; DE BRUIN, H.I.: "Concentration changes in surface Ca, P, F, Zn, Fe, and Sr during white spot formation." J. Dent. Res., Sept. 1983; 62(9): 964-8.
- 63.- CUADRAAS AVELLANA, C.M.: "Métodos de análisis multivariante." Ed. Eunibar, S.A. Barcelona. 1981; 639 pp.
- 64.- CURZON, M.E.; BIBBY, B.G.: "The effect of heavy metals on dental caries and tooth eruption." J. Dent. Child. 1970; 37:463-5.
- 65.- CURZON, M.E. et al.: "Environmental effects of molybdenum on caries." J. Dent. Res. 1971; 50:74-7.

- 66.- CURZON, M.E. et al.: "Vanadium in whole enamel and its relationship to dental caries." Arch. Oral Biol. 1974; 19:1161-5.
- 67.- CURZON, M.E. et al.: "Dental caries relates to Cd and Pb in whole human dental enamel." Trace Substances in Environmental Health. XI:1977, 23-28.
- 68.- CURZON, M.E.; SPECTOR, P.C.: "Enamel mottling in a high strontium area of the USA." Community Dent Oral Epidemiol 1977; 96:819-22.
- 69.- CURZON, M.E. et al.: "An association between strontium in drinking water supplies and low caries prevalence." Arch. Oral Biol. 1978; 23:317-21.
- 70.- CURZON, M.E.; LOSSE, F.L.: "Strontium content of enamel and dental caries." Caries Res. 1977a; 11: 321-326.
- 71.- CURZON, M.E.; CROCKER, D.C.: "Relationships of trace elements in human tooth enamel to dental caries." Arch. Oral Biol. 1978; 23:647-53.
- 72.- CURZON, M.E.; LOSSE, F.L.: "Trace elements composition of whole human enamel and dental caries." Part. II. Western USA, JADA 1978; 96:819-22.
- 73.- CURZON, M.E.; LOSSE, F.L.: "Dental caries and trace element composition of whole human enamel." Western United States, JADA 1978; 96:819-22.
- 74.- CURZON, M.E. et al.: "Effects of strontium administration on rat molar morphology." Arch. Oral Biol 1981
- 75.- CURZON, M.E.: "An experimental study of lithium and dental caries in the rat." Arch. Oral Biol. 1982; 27(7):573-6.
- 76.- CURZON, M.E.: "Combined effect of trace elements and fluoride on caries: changes over ten years in northwest Ohio (USA)." J. Dent. Res., 1983; 62(2): 96-9.
- 77.- CURZON, M.E.; CUTRESS, T.W.: "Trace elements and dental disease." John Wright. PSG Inc. 1983.
- 78.- CURZON, M.E.: "Influence on caries of trace metals other than fluoride." In Guggenheim, B.: Cariology. Karger, 1984.

- 79.- CURZON, M.E.: "The relation between caries prevalence and strontium concentrations in drinking water, plaque, and surface enamel." J. Dent. Res., Dec. 1985; 64(12):1386-8.
- 80.- CURZON, M.E. et al.: "Dental caries prevalence in Texas schoolchildren using water supplies with high and low lithium and fluoride." J. Dent. Res., Mar. 1986; 65(3):421-3.
- 81.- CUTRESS, T.W.: "Comparison of flow-rate and pH of mixed and parotid salivas from trisomic 21 and other mentally retarded subjects." Arch. Oral Biol. 1972; 17:1081-94.
- 82.- DANILEVSKI, N.D.; GITINA, L.I.: "(A study of lead accumulation in the hard dental tissues by means of spectral analysis.)" Stomatologiya (Mosk) 1970; 49:1-3.
- 83.- DASSONVILLE, G.: "Eau potable et cancer." T.S.M.-L'EAU Feb.. 1985; 97-100.
- 84.- DAUBS, J.G.: "Some geographic, environmental and nutritive concomitants of malignant myopia." Ophthalmic Physiol. Opt. 1984; 4(2):143-9.
- 85.- DAVIES, B.E.; ANDERSON, R.J.: "The epidemiology of dental caries in relation to environmental trace elements." Experientia (Switzerland), Jan. 15, 1987; 43(1):87-92.
- 86.- DAVIES, G.N.: "Cost and Benefit of fluoride in the prevention of dental caries." W.H.O., Geneva, 1974.
- 87.- DEDHIYA, M.G. et al.: "Mechanism of hydroxyapatite dissolution. The synergistic effects of solution fluoride, strontium and phosphate." J. Phys. Chem. 1974; 78:1273-9.
- 88.- DEMAYO, A. et al.: "Effects of copper on humans, laboratory and farm animals, terrestrial plants, and aquatic life." CRC Critical Reviews in Environmental Control, Vol. 12, I, 3, Ag. 1982;183-200.
- 89.- DEMAYO, A. et al.: "Toxic effects of lead and lead compounds on human health, aquatic life, wildlife plants, and livestock." CRC Critical Reviews in Environmental Control, Vol. 12, I,4, 1982; 257-73.

- 90.- DIRECTIVE DU CONSEIL C.E.: 15 julio 1980 relativa a la caidad de las aguas destinadas al consumo humano (80/778/CEE).
- 92.- DREA, W.F.: "Spectrum analyses of dental tissue of trace elements." J. Dent. Res. 1937; 15:403-6.
- 93.- DREIZEN, S.; LEVY, B.M.: "Comparative concentrations of selected trace metals in human and marmoset saliva" Arch. Oral Biol. 1970; 15:179-88.
- 94.- DRIESSEN, F.C.: "Fluoride incorporation and apatite solubility." Caries Res. 1973; 1:297-314.
- 95.- DRIESSEN, F.C. et al.: "Biological calcium phosphates and their role in the physiology of bone and dental tissue. I. Composition and solubility of calcium phosphates." Calcif. Tiss. Res. 1978; 26:127-37.
- 96.- DRIESSEN, F.C.: "Mineral aspects of dentistry (Fluoride et caries, Fluoride and Calcium Phosphates)." Monogr. Oral Sci., KARGER, 1982; 10: 1-215.
- 97.- DRIESSEN, F.C.: "Enamel caries and strontium.- in Tooth development and carie." CRC Press, Inc. Florida, 1986. V.II, 115-30.
- 98.- DRIESSEN, F.C.; WOLTGENS, J.H.: "Tooth Developmental caries." CRC Press. Inc. Florida, 1986.
- 99.- DUFF, E.J.: "The inhibition of brushite to fluoroapatite transformation by Mg^{2+} and HPO_4^{2-} ." Chem. Ind. 1971; 16:1191-3.
- 100.- DUFOR, C.N.; BECKER, E.: "Public water supplies of the 100 largest cities in the USA." US Geol. Surv. Water Supply Paper No. 1812, 1962.
- 101.- DUNNING, J.M.: "The influence of latitude and distance from the sea coast on dental caries." J. Dent. Res. 1953; 32:811-29.
- 102.- EANES, E.D.; RATTNER, S.J.: "The effect of magnesium on apatite formation in seeded supersaturated solutions at pH 7.4" J. Dent. Res. 1981; 60:1719-23.
- 103.- EISENBERG, A.D. et al.: "Effect of fluoride, lithium or strontium on acid production by pelleted human dental plaque." Caries Res., 1985; 19(5):454-7.

- 104.- EISENMAN, D.R.; YAEGER, I.A.: "Alterations in the formation of rat dentin and enamel induced by various ions." Arch. Oral Biol. 1969; 14:1045-64.
- 105.- EKSTRAND, I. et al.: "Fluorid in Dentistry." Munksgaard, 1988.
- 106.- ESCUDERO, L.F.: "Reconocimiento de patrones." Ed. Paraninfo, S.A. Madrid 1977. 688 pp.
- 107.- EVANS, G.W. et al.: "The effect of copper and cadmium on ⁶⁵Zn absorption in zinc-deficient and zinc-supplemented rats." Bioinorg. Chem. 1974; 3:115-20.
- 108.- FANG, M.M. et al.: "Effect of zinc deficiency on dental caries in rats." J. Nutr. May 1980; 110(5): 1032-4.
- 109.- FDI.: "Classification des études épidémiologiques de la carie dentaire et définitions des termes s'y rapportant." Rapport Tech. n° 3 London 1976.
- 110.- FEATHERSTONE, J.D.; MAYER, I.: "Magnesium in carbonated apatites related to dental enamel." Abstracted Fifth International Workshop on Calcified Tissue; Israel, 1982.
- 111.- FEATHERSTONE, J.D.; NELSON, D.G.: "The effect of F, Zn, Sr, Mg and Fe on the crystal-structural disorder in synthetic carbonated apatites." Aust. J. Chem. 1980; 33:2363-8.
- 112.- FEJERSKOV, O. et al.: "Rational use of fluorides in caries prevention. A concept based on possible cariostatic mechanisms." Acta Odontol Scand. 1981; 39(4):241-9.
- 113.- FERGUSON, J.E. et al.: "Lead in deciduous teeth in relation to environmental lead." Environ. Technol. Letters, 1980; 1:376-83.
- 114.- FORSTNER, U.; WITTMANN, G.: "Metal Pollution in the Aquatic Environment." 2^a Ed. Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- 115.- FOSSE, G. et al.: "Lead in deciduous teeth of Norwegian children." Arch. Environ health 1978; 33:166-75.
- 116.- FREELAND-GRAVES, J.H. et al.: "Salivary zinc as an index of zinc status in women fed a low-zinc diet." Am. J. Clin. Nutr. 1981; 34:312-21.

- 117.- FROST, D.V.; LISH, P.M.: "Selenium in biology." Annu. Rev. Pharmacol. 1975; 259-84.
- 118.- FURSTMAN, L.; ROTHMAN, R.: "The effect of copper deficiency on the mandibular joint and alveolar bone of pigs." J. Oral Path. 1972; 1:249-55.
- 119.- GALLAGHER, I.H.; CUTRESS, T.W.: "The effect of trace elements on the growth and fermentation by oral streptococci and actinomyces." Arch. Oral Biol. 1977; 22:555-62.
- 120.- GANDOR, D.W. et al.: "Response of rat submandibular gland to increasing periods of zinc deficiency." J. Dent. Res. 1981; 60:355. Abstract N° 177.
- 121.- GANROT, P.O.: "Metabolism and possible health effect of aluminum." Environ Health Perspect (United States). Mar. 1986; 65:363-441.
- 122.- GARCIA PALAO, A.: "Fluorosis Dental Endémica." Tesis Doctoral. Univ. Complu. Madrid, 1950.
- 123.- GAUBA, K. et al.: "Inter-relationship between trace element in soil and dental caries experience." J. Indian Soc. Pedod. Prev. Dent., Mar. 1985; 3(1)40-7
- 124.- GEDALIA, I. et al.: "Effect of prenatal, preeruptive and posteruptive strontium administration on dental caries in hamster molars." J. Dent. Res. 1975; 54: 1240.
- 125.- GEYER, G.F.: "Vanadium, a caries inhibiting trace element in the Syrian hamster." J. Dent. Res. 1953; 32:590-5.
- 126.- GIANPICCOLO, P. et al.: "Effects of copper on the experimental caries in the albino rat." Ann. Stomatol (Rome), 1968; 17:219-24.
- 127.- GINN, J.T.; VOLKER, J.F.: "Effect of cadmium and fluoride on the rat dentition." Proc. Soc. Exp. Biol. Med. 1944; 57:59-61.
- 128.- GLASS, R.L. et al.: "The prevalence of human dental caries and water borne trace metals." Arch. Oral Biol. 1973; 18:1099-1104.
- 129.- GLASS, R.L.; ROTHMAN, K.L.: "Dental caries prevalence and levels of manganese." J. Dent. Res. 1975; 54A: L84.

- 1300... GOLDENBERG, H.; SOBEL, A.E.: "Metal ions affecting the calcification process." *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* 1952; 81:695-8.
- 1381... GORMAN, J.: "Some geographic, environmental and nutritive concomitants of malignant myopia." *Ophthalm. Physiol. Opt.* 1984; 4(2):143-9.
- 1382... GREGAR, J.L.; SICKLES, V.S.: "Saliva zinc levels: Potential indicators of zinc status." *Am. J. Clin. Nutr.* 1979; 32:1859-66.
- 1383... GRIPPAUDO, G. et al.: "L'influenza degli elementi traccia molibdeno, vanadio e stronzio sulla carie sperimentale." *Ann. Stomatol* 1970; 8:223-36.
- 13434... GROBLER, S.R. et al.: "Calcium, phosphorus, fluoride, and pH levels of human dental plaque from areas of varying fluoride levels." *J. Den. Res. (United States)* Aug. 1982; 61(8):986-8.
- 13535... GUGGENHEIM, B.: "Cariology: International Congress in honour of professor Dr. Hans R. Muhlemann." Zurich (Fluoride and enamel, 223-78). KARGER, 1984.
- 13636... HADJIMARKOS, D.M. et al.: "Selenium and dental caries." *J. Pediatr.* 1952; 40:451-5.
- 13737... HADJIMARKOS, D.M.; BONHURST, C.W.: "The selenium content of human teeth." *Oral Surg, Oral Med., Oral Pathol.* 1959; 12:113.
- 13838... HADJIMARKOS, D.M.; BONHURST, C.W.: "The selenium content of eggs, milk and water in relation to dental caries in children." *J. Pediatr.* 1961; 59:256-9.
- 13939... HADJIMARKOS, D.M.: "Selenium-fluoride interaction in relation to dental caries." *Arch. Environ Health*, 1967; 14:881-2.
- 14040... HADJIMARKOS, D.M.; SHEARER, T.R.: "Selenium content of human nails: A new index for epidemiologic studies of dental caries." *J. Dent. Res.* 1973; 52:389.
- 14141... HALS, E.; HALSE, A.: "Electron probe microanalysis of secondary caries associated with silver amalgam filling." *Acta Odont. Scand.* 1975; 33:149-60.
- 14242... HALLENBECK, W.H.: "Human health effects of exposure of aluminum." *Environ Health Perspect (United States)*. Mar. 1986; 65:363-441.

- 143.- HANDELMAN, S.L.; LOSEE, F.L.: "Inhibition of enamel solubility in a highly mineralized water." J. Dent. Res. 1971; 50:1605-9.
- 144.- HARWICK, J.L.; MARTIN, C.J.: "A pilot study using mass spectrometry for the estimation of the trace element content of dental tissues." Helv. Odont. Acta, 1967; 11:62-70.
- 145.- HARDY, H.L.; SKIMMER, J.B.: "The possibility of chronic cadmium poisoning." J. Ind. Hyg. Toxicol. 1947; 29:321-4.
- 146.- HARTUNG, R.: "Biological effects of heavy metal pollutants in water." Adv. Exp. Med. Biol. (United States) 1973; 161-72.
- 147.- HEALY, W.B. et al.: "Soils and dental caries in Hawkes Bay, New Zealand." Soil Science 1961; 92:359-66.
- 148.- HEIN, J.W.; SHAFER, W.G.: "Further studies on the inhibition of experimental caries by sodium copper chlorophyllin." J. Dent. Res. 1951; 30:510.
- 149.- HEIN, J.W.: "Effect of copper sulfate on initiation and progression of dental caries in the Syrian hamster." J. Dent. Res. 1953; 32:654.
- 150.- HELLE, A.; HAAVIKKO, K.: "The concentration of nine macro- and micro-minerals in drinking water examined in relation to caries prevalence." Proc. Finn. Dent. Soc. 1977; 73:76-86.
- 151.- HENDERSHOT, L.C.; FORSAITH, J.: "Effect of various metal salts of ethylenediaminetetraacetic acid on dental caries in the rat." J. Dent. Res. 1958; 37: 32-3.
- 152.- HENDERSHOT, L.C.; FORSAITH, J.: "Effects of metals on rat caries and enamel metal levels." J. Dent. Res. 1959; 38:669.
- 153.- HENDERSHOT, L.C. et al.: "The effect of Zn, Ni and Mn on rat dental caries and dental enamel levels, in Metal Binding in Medicine." New York, Lippincott, 1960.
- 154.- HERBISON, R.J.; HANDELMAN, S.L.: "Effect of trace elements on dissolution of hydroxyapatite by cariogenic streptococci." J. Dent. Res. 1975; 54: 1107-14.

- 155.- HERCUS, C.E. et al.: "Endemic goitre in New Zealand and its relation to the soil's iodine." J.Hyg. (Lond) 1925; 24:321-402.
- 156.- HEWAT, R.E.; EASCOTT, D.F.: "Dental Caries in New Zealand." Monograph. Medical Research Council of New Zealand, 1955.
- 157.- HOLTZMAN, R.B. et al.: "The concentration of Lead in Human Bone." Argonne National Laboratory of Radiology, Phys. Div. Annual Report, 1969. ANL-7615 pp. 43-49.
- 158.- HUNT, C.É.; NAVIA, J.M.: "Pre-eruptive effects of Mo, B, Sr and F on dental caries in the rat." Arch. Oral Biol. 1975; 20:497-501.
- 159.- HUNT, C.E.; NAVIA, J.M.: "Effects of Sr, Mo, Li and B on developing teeth and other tissues of neonatal rats." Trace Substances in Environmental Health VI: 156-167, Columbia, MO, University of Missouri, 1973
- 160.- HUXLEY, H.G.; LEAVER, A.G.: "The effect of different levels of dietary zinc and cadmium upon the zinc concentration of the rat femur and incisor." Arch. Oral Biol. 1966; 11:1337-44.
- 161.- IGME.: "Mapa geológico de España." E 1/200.000, n° 38 Segovia. Onst. Geol. Min. Esp. 1971.
- 162.- IRVING, J.T.: "Fluorine-like" action of various substances on the teeth." Nature 1944; 154:149-50.
- 163.- IZAGUIRRE-FERNANDEZ, E. (EISENBERG, A.D.; CURZON, M. E.) "Interactions of Zinc with fluoride on growth, glycolysis and survival of Streptococcus mutans." GS-5, Caries Res. 1969; 23:18-25.
- 164.- IMINSA.: "Mapa geológico de España." E 1/50.000, segunda serie. Proyecto MAGNA Hojas n° 577 y 578. Dep. Publicaciones, Ministerio Industria, 1981.
- 165.- JAMES P.M.C.: "Dental caries prevalence in relation to calculus, debris and extrinsic dental staining." Hardwick J.L., Held H.R., König K.G. (eds). Advances in Fluorine Research and Dental Caries Prevention, 1965; 3:153-8.
- 166.- JENKINS, G.N.: "Molybdenum and dental caries." Br. Dent. J., 1967; 122:435-41.

- 167.- JENKINS, G.N.: "Molybdenum and dental caries." Br. Dent. J., 1967; 122:500-3.
- 168.- JENKINS, G.N.: "Molybdenum and dental caries." Br. Dent. J., 1967; 122:545-50.
- 169.- JOHANSEN, E.; HEIN, J.W.: "Effect of strontium chloride on experimental caries in the Syrian hamster." J. Dent. Res. 1953; 32:703.
- 170.- JOHANSEN, E. et al.: "Continuing Evaluation of the use of fluorides." Westview Press, Boulder, Colorado, 1979.
- 171.- JOHNSON, B.E.; SHEARER, T.R.: "The role of selenium in dental caries." Selenium Biol. Med., (Proc. Int. Symp.), 2nd. Spallholz, Julian E. (Ed), 1981; 385-90.
- 172.- JOHNSON, D.A.; ALVARES, O.F.: "Zinc deficiency-induced changes in rat parotid salivary proteins." J. Nutr. Oct. 1984; 114(10):1955-64.
- 173.- KAGUELES, J.C. et al.: "Effects of sodium selenite on caries incidence in the rat." J. Dent. Res. 1977; 56:69.
- 174.- KARALEKAS, P.C. et al.: "Lead and Other Trace Metals in Drinking Water in the Boston Metropolitan Area." Proc. AWWA 95th Annual Conference. Minneapolis, MN June 8-13, 1975; 14 pp.
- 175.- KATZ, S. et al.: "Tratamiento sistémico con fluoruros y prevención de la caries dental." En Odontología Preventiva en acción. Edit. Medic. Panamericana. Buenos Aires, 1982.
- 176.- KHROSH, T.M.: "The use of zinc for the prevention of dental caries." Stomatologiya (Mosk) 1966; 45:38-41
- 177.- KLEBER, M. et al.: "Significance of magnesium for tooth development. 2. Effect of ontogenic magnesium deficiency on the tissue of periodontics and tooth hard tissue in Wistar rats." Magnesium-bull. 1983; 5(2): 78-86.
- 178.- KLEINBERG, I.: "Oral effects of sugars and sweeteners." Int. Dent. J., Sep. 1985; 35(3):180-9.

- 179.- KOBYLANSKE, M. et al.: (Influence of lead compounds upon the dentition.) *Czas Stomatol* (Polish) 1966; 19:74-80.
- 180.- KOBYLANSKA, M. et al.: (Clinical studies on the effects of cadmium on the teeth and oral mucosa). *Czas Stomatol* (Polish) 1968; 21:913-8.
- 181.- KOLEHAMAINEN, L.; KEROSUO, E.: "The clinical effect of application of a urethane lacquer containing saline fluorine." *Proc. Finn. Dent. Soc.* 1979; 75:69-71.
- 182.- KRASOVSKII, G.N. et al.: "Experimental study of biological effects of leads and aluminum following oral administration" *Environ Health Perspect.* Jun. 1979; 47-51.
- 183.- KRASSE, B.: "Caries Risk. (Chapter 10: Fluoride Prevention in Adults)." Quintessence Publishing Co., Inc., Chicago, 1983.
- 184.- KRUGER, B.J.: "The effect of trace elements on experimental dental caries in the albino rat. I. A study of boron, copper, fluorine, manganese and molybdenum." *Aust. Dent. J.* 1958; 3:236-47.
- 185.- KRUGER, B.J.: "The effect of trace elements in experimental dental caries in the albino rat. II. A study of aluminium, boron, fluorine, iodine and vanadium." *Aust. Dent. J.* 1958; 5:298-302.
- 186.- KRUGER, B.J.: "The effect of trace elements on experimental caries in the albino rat. III. A study of boron and copper." *Aust. Dent. J.* 1958; 3:374-7
- 187.- LAFOND, M.G.; CALABRESE, E.J.: "Is the selenium drinking water standard justified?" *Med. Hypotheses*, Aug. 1979; 5(8):877-99.
- 188.- LEBART, L. et al.: "Tratamiento estadístico de datos." Barcelona. Ed. Marcombo, Boixareu Edit. 1985; 520 pp.
- 189.- LEBART, L. et al.: "Techniques de la Description Statistique." Paris, Ed. Dunod, 1977; 351 pp.
- 190.- LEGEROS, R.Z.; MORALES, P.: "Renal stone crystals grown in gel systems." *Invest. Urology*, 1973; 11:112-20.

- 191.- LeGEROS, R.Z. et al.: "The effect of some trace elements on the lattice parameters of human and synthetic apatites." *Calcif. Tissue Int.* 1977; 22: 362-6.
- 192.- LeGOROS, R. et al.: " $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (DCPD): Effect of some trace elements on its crystal growth." *J. Dent. Res.* 1978; 57:A 89, (Abst).
- 193.- LEICESTER, H.M.: "The effect of cadmium on the production of caries in the rat." *J. Dent. Res.* 1946; 25:337-40.
- 194.- LENER, J.; BIBR, B.: "Effects of molybdenum on the organism (a review). *J. Hyg. Epidemiol Microbiol Immunol*, 1984; 28(4):405-19.
- 195.- LEVANDER, O. A. "Metabolic interactions between metals and metalloids." *Environ Health Perspect.* Aug 1978; 77-80.
- 196.- LILIENTHAL, B.: "Phosphates and dental caries." Monographs in Oral Science, 6. Basel, Switzerland, Karger, 1977.
- 197.- LITTLE, M. F.; STEADMAN, L.T.: "Chemical and physical properties of altered and sound enamel. IV. Trace element composition." *Arch. Oral Biol.* 1966; 11: 273-8.
- 198.- LIU, F.T.: "Post-developmental effects of boron, fluoride and their combination on dental caries activity in the rat." *J. Dent. Res.* 1975; 54: 97-103.
- 199.- LO, L.W. et al.: "The mutagenicity and cytotoxicity of selenite, "activated" selenite and selenate for normal and DNA repair-deficient human fibroblasts." *Mutat. Res.* 1978; 49:305-12.
- 200.- LODROP, H.: "The low rate of dental decay in Bonn am Rhein and the conclusions that can be drawn from it." *Den. Norske Tannl. Tid.* 1953; 63:35-50.
- 201.- LOSEE, F.L.; ADKINS, B.L.: "Anti-cariogenic effect of minerals in food and water." *Nature* 1968; 219: 630-1.
- 202.- LOSEE, F.L.; ADKINS, B.L.: "A study of the mineral environment of caries-resistant navy recruit." *Caries Res.* 1961; 3:23-31.

- 203.- LOSEE, F.L.; LITTLE, M.F.: "Boron content of human teeth." IADR Abstract #273, J. Dent. Res. 1973; 52: 127.
- 204.- LOSEE, F.L. et al.: "Trace elements in human dental enamel, in Hemphill DD." ed. Trace Substance in Environmental Health, vol. 7, Columbia, MO, University of Missouri, 1974, pp. 13-17.
- 205.- LOSEE, F.L. et al.: "Natural elements of the periodic table in human dental enamel." Caries Res. 1974; 8: 123-34.
- 206.- LOSEE, F.L.; ADKINS, B.L.: "Effect of water solids on dental caries in the rat." Caries Res. 1976; 10: 332-6.
- 207.- LUDWIG, T.G. et al.: "Dental health: I. Caries prevalence amongst dentist's children." N. Z. Dent. J. 1960; 56:174-7.
- 208.- LUDWIG, T.G. et al.: "An association between dental caries and certain soil conditions in New Zealand." Nature; 1960: 186 : 695-96.
- 209.- LUDWIG, T.G. et al.: "An association between soil conditions and dental caries in rats." Nature 1962; 194:456-8.
- 210.- LUDWIG, T.G.; BIBBY, B.G.: "Geographic variations in the prevalence of dental caries in the United States of America." Caries Res. 1969; 3:32-43.
- 211.- LUDWIG, T.G. et al.: "Relationship of concentrations of eleven elements in public water supplies to caries prevalence in American school children." Aust. Dent. J. 1970; 15:126-32.
- 212.- LUOMA, H. et al.: "Changes in dental caries and calculus development in rats through addition of magnesium, orthophosphate and fluoride to high-sucrose diets." Arch. Oral Biol. 1975; 20:227-30.
- 213.- LUOMA, H.; NUUJA, T.: "Caries reductions in rats by phosphate, magnesium and fluoride additions to diet." Caries Res. 1977; 11:100-8.

- 214.- LUOMA, H.: "Fluoride and magnesium, two ions in the prevention of calcium salt imbalance, including caries prevention, in man and animals." *Proc. Finn. Dent. Soc.*, 1980; 76(2):73-81.
- 215.- LUOMA, A.R. et al.: "Control of caries in rats by adding fluoride and magnesium to the diet." *Scand. J. Dent. Res.*, 1983; 91(2):118-22.
- 216.- LUOMA, H. et al.: "Fluoride and magnesium intake in relation to atherosclerosis, dental caries and renal calculus in rats." *Fluoride Metab., Proc. Satell. Symp. Int. Congr. Physiol. Sci.*, 28 th. Ed. Binder, K. (Ed), Hohenegger. 1981; 91-117.
- 217.- LUOMA, A.R. et al.: "Caries reduction in rats through fluoride/magnesium supplementation of dietary sucrose with observations on bone mineral density and soft and hard tissue minerals." *Scand. J. Dent. Res.*, 1982; 90(5):345-53.
- 218.- LUOMA, H. et al.: "Effects of chlorhexidine-fluoride applications without and with Sr and Zn on caries, plaque, and gingiva in rats." *J. Dent. Res. Oct.* 1984; 63(10):1193-6.
- 219.- LUOMA, H. et al.: "Protection by F, I, Sr, and combinations against fermentation attack by *Streptococcus* artificial plaque on bovine enamel." *Caries Res.*: 1989; 23:5-13.
- 220.- MACKIE, A.C. et al.: "Tooth lead levels in Birmingham children." *Archs. Environ Health* 1977; 32:175-83.
- 221.- MAESSEN, O. et al.: "Metal Mobilization in Home Well Water Systems in Nova Scotia." *JAWWA*, Jun. 1985; 73-80.
- 222.- MAIER, F. J.: "Fluoracion del agua potable." Limusa-Wiley, S.A. Mexico, 1971.
- 223.- MALTHUS, R.S. et al.: "Trace elements and dental caries in rats." *N.Z. Dent. J.* 1964; 60:291-7.
- 224.- MALTZ-TURKIENICZ, M. et al.: "Effects of chlorhexidine and iodine on in vitro plaques of *Streptococcus mutans* and *Streptococcus sanguis*." *Scand. J. Dent. Res.* 1980; 88:28-33.

- 225.- MAMEDOVA, F.M.: "Selenium content in hard human dental tissues in normal conditions, in deep caries, and parodontopathy." Stomatologia (Buc), 1965; 41:3.
- 226.- MANLEY, R.S.; BIBBY, B.G.: "Substances capable of decreasing the acid solubility of tooth enamel." J. Dent. Res. 1949; 28:160-71.
- 227.- MANLEY, R.S.; BIBBY, B.G.: "Substances capable of decreasing the acid solubility of tooth enamel." J. Dent. Res. 1949; 28:837-43.
- 228.- MARDIA, K.V. et al.: "Multivariate Analysis." Ed. Academic Press, London; 1979; 521 pp.
- 229.- MASIRONI, R.: "The health importance of trace elements in water." La Tribune du CEBEDEAU. Oct. 1978; n° 419:363-7.
- 230.- MASIRONI, R.: "Water Hardness and CVD in Europe -- Drinking Water and Cardiovascular Disease." AWWA. January 1980; n° 4.
- 231.- MASIRONI, R.; SHAPER, A.G.: "Epidemiological studies of health effects of water from different sources." Annu. Rev. Nutr. 1981; 1:375-400.
- 232.- MAYER, I. et al.: "The uptake of lithium ions by synthetic carbonated hydroxyapatite." Calcif. Tissue Int., 1986; 38(5):293-5.
- 233.- McCASLIN, F.E.; JANES, J.M.: "Effects of stable strontium in treatment of osteoporosis, in Skoryna SK." Handbook of Stable Strontium. New York, Plenum Press, 1981.
- 234.- McCLURE, F.J.: "Observations on reduced caries in rats. V. Results of various modifications of food and drinking water." J. Dent. Res. 1948; 27:34-40.
- 235.- McCLURE, F.J.; McCANN, H.: "Dental caries and composition of bones and teeth of white rats. Effects of dietary mineral supplements." Arch. Oral Biol. 1960 2:151-61.
- 236.- McDOUGALL, W.A.: "Trace elements today." In Diet and Dental Caries. Australia, 1982.

- 237.- MEISSNER, W.: "The effect of selenium and fluorine with respect to caries and toxicity to Osborne-Mendel rats." Zbl. Bakt. Hyg. I Abs. Orig. 1976; 162: 330-49.
- 238.- MELLBERG, I.R.; RIPA, L.W.: "Fluoride in preventive Dentistry." Quintessence Publishing Co., Inc. 1983.
- 239.- MEYEROWITZ, C. et al.: "Sr in rat enamel and caries. A preliminar report." IADR abst 259, J. Dent. Res. 1976; 55:8126.
- 240.- MEYEROWITZ, C. et al.: "Pre- or post-eruptive effects of strontium alone or in combination with fluoride on dental caries in the rat." Caries Res. 1979; 13: 203-210.
- 241.- MILLER, R.G. et al.: "The Occurrence of Aluminum in Drinking Water." JAWWA, January 1984; 84-91.
- 242.- MOATTI, R.: "Les Oligo-éléments en 1986." Le Pharma Scope. Numéro monographique. Editions R.G.H. Paris.
- 243.- MOORE, M.R.: "Prenatal exposure to lead and mental retardation, in Needleman HL." Ed. Low Level Lead Exposure. New York, Raven Press, 1980.
- 244.- MORRIS, V.C.; LEVVANDER, O.A.: "Selenium content of foods." J. Nutr. 1970; 100:1383-8.
- 245.- NANCOLLAS, G.; WEFEL, J.S.: "Seeded growth of calcium phosphates: effect of different calcium phosphate seed material." J. Dent. Res. 1976; 55:617-24.
- 246.- NAVIA, J.M. et al.: "Effect of Na_2SeO_3 supplemented in the diet or the water on dental caries of rats." Fed. Proc. 1968; 27:2588 (abs).
- 247.- NEEDLEMAN, H.L. et al.: "Lead levels in deciduous teeth of urban and suburban American children." Nature 1972; 235:111-2.
- 248.- NEUMAN, W.F.; MULRYAN, B.J.: "Synthetic hydroxyapatite crystals: Magnesium incorporation." Calcif. Tiss. Res. 1971; 7:133-8.
- 249.- NEWBRUN, E.: "Fluorides and Dental Caries." Charles C. Thomas Publisher, 1978.

- 250.- NEWSELY, H.: "Mechanisms and Action of Trace elements in the mineralisation of dental hard tissues." Zyma S.A. Nyon Switzerland, 1972.
- 251.- NICHOLS, M.S.; McNALL, D.R.: "Strontium content of Wisconsin municipal waters." JAWWA 1957;49:1493-501
- 252.- NIKIFORUK, G.: "Understanding dental caries: PREVENTION.- Basic and clinical aspects." iFluorides: pag. 13-1452. KARGER, 1985.
- 253.- NISHINO, M.: "Effect of mouth rinses of a zinc acetate/strontium acetate/tannic acid mixture on caries activity in children." J. Pedod. Winter 1981; 5(2): 136-41.
- 254.- NIXON, G.S.; SMITH, H.: "Estimation of Cu in human enamel by activation analysis." J. Dent. Res. 1962; 41:1013-6.
- 255.- NORDBARK, L.G.; JOHANSEN, E.: "The chemistry of carious lesions I. Calcium, magnesium and carbonate." IADR Abst. 141. J. Dent. Res. 1962; 51:39.
- 256.- NOVIKOV, L.L. et al.: "(Effects of inorganic and organic fluorides combined with molybdenum and chlorhexidine upon processes of metabolism, fluoride content, and cariosity of the teeth of Wistar rats)(author's transl)" Zahn Mund Kieferheilkd, 1980; 68(1):3-8.
- 257.- NOVIKOV, LL., et al.: "Effects of inorganic and fluorides combined with molybdenum and chlorhexidine upon processes of metabolism, fluoride content, and cariosity of the teeth of Wistar rats (author's transl)." Zahn. Mund. Kieferheilkd, 1980; 68(1): 3-8.
- 258.- NUSBAUM, R.E. et al.: "Relation of air pollutants to trace metals in bone." Arch. Environ Health 1965; 10:227-32.
- 259.- OHANIAN, E.V.; IWAJ, J.: "Heavy Metals and Blood Pressure -- Drinking Water and Cardiovascular Disease." AWWA January 1980, No. 4.
- 260.- OKERSE, T.: "Chemical composition of enamel and dentin in high and low caries areas of South Africa." J. Dent. Res. 19443; 22:441-6.

- 261.- OLSON, B.L. et al.: "Influence of lithium upon dental caries in the rat." J.Dent. Res. 1979; 58:1123-6.
- 262.- OLSON, B.L. et al.: "The effect of lithium and fluoride upon in vitro plaque and bacterial growth." J. Dent. Res. 1979; 58:1428.
- 263.- O.M.S.: "Etiología y prevención de la caries dental." Serie de Informes Técnicos: N° 494.
- 264.- O.M.S.: "Métodos y programas de prevención de las enfermedades bucodentales: Fluoración y empleo de fluoruros." Serie de Informes Técnicos: N° 713.
- 265.- O.M.S.: "Fluoración e Higiene Dental." 28ª Asamblea Mundial de la Salud. 29-V-1975, Ginebra.
- 266.- O.M.S.: "Enquetes sur la santé bucco-dentaire: methodes fondamentales." Geneve, 1977.
- 267.- O.M.S.: "Fluoruros y prevención de la caries dental." 31ª Asamblea Mundial de la Salud. 24-V-1978, Ginebra.
- 268.- O.M.S.: "Planificación de Servicios de Salud bucodental. (Empleo de Fluoruros)." Publicación en offset, N° 53. 1981. Ginebra.
- 269.- O.M.S.: "Prevención de las enfermedades bucodentales. (Implicación de los fluoruros)." Publicación en offset, N° 103, 1988 Ginebra.
- 270.- O.M.S./O.P.S.: "Seminario internacional de fluoración." Documento N° FDHI61. 1977.
- 271.- OPPERMAN, R.V.; ROLLA, G.: "Effect of some polyvalent cations on the acidogenicity of dental plaque in vivo." Caries Res. 1980; 14:422-7.
- 272.- ORTEN, J.M.: "Biomedical aspects of zinc metabolism." Prasad AS (Ed): Zinc Metabolism, Springfield, IL, Charles C. Thomas, 1966.
- 273.- PAPPALARDO, G.: "Effects of vanadium on experimental caries." Rev. Ital. Stom. 1959; 7:966-70.
- 274.- PAPPALARDO, G.: "Effects of a combination of borate and magnesium fluorosilicate on experimental caries in the rat." Riv. Ital. Stomatol 1968; 23:509-18.

- 275.- PARIZED, J. et al.: "Interaction of selenium with mercury, cadmium and other toxic metals, in Hoekstra." WG, et al (ed): Trace Element Metabolism in Animals-2. Baltimore, University Park Press, 1974.
- 276.- PAUL, A.C.; PILLAI, K.C.: "Trace metals in a tropical river environment speciation and biological transfer." Water, Air, and Soil Pollution, 19, 1983; 75-86.
- 277.- PERRY, H.M., Jr.: "Heavy Metals and CVD -- Drinking Water and Cardiovascular Disease." AWWA. January 1980, N°. 4.
- 278.- PRASAD, A.S. et al.: "Syndrome of iron deficiency anemia, hepatosplenomegaly, hypogonadism, dwarfism and geophagia." Am. J. Med. 1961; 31:532-46.
- 279.- PIAS (Plan Nacional de Investigación de Aguas Subterráneas): "Investigación hidrogeológica de la Cuenca del Duero." Sistemas n° 8 y 12. Serv. Publ. Ministerio de Industria y Energía. IGME (Colección Informe). 1983.
- 280.- PIAS: "Investigación hidrogeológica de la Cuenca del Tago." Serv. Publ. Ministerio de Industria y Energía. IGME (Colección Informe). 1983.
- 281.- PROUD, M.: "A study of the lead levels in deciduous teeth in Leicester children." J. Dent. Res. 1976; 55:D109, (Abs).
- 282.- PUTNAM, N.A. et al.: "X-ray spectroscopic determination of the constituent elements of dental plaque." in James PMC, Koning, G, Held HR (eds): Advances in Fluorine Research and Dental Caries Prevention vol. 4. Oxford, Pergamon Press, 1966, 157-62.
- 283.- RADDING, S.B.; FURST, A.: "A review of metals and carcinogenicity." Molecular Basis of Environmental, Cap. 14. Rajendra S. Bhatnagar. 1980 by Ann Arbor Science Publishers, Inc. 359-72.
- 284.- REAL DECRETO 1423/1982, de 18 de Junio, por el que aprueba la REGLAMENTACION TECNICO-SANITARIA PARA ABASTECIMIENTO Y CONTROL DE CALIDAD DE LAS AGUAS POTABLES DE CONSUMO PUBLICO. BOE n° 134 de 29 Junio

- 285.- REED, J. et al.: "Acid Precipitation a Threat to Our Drinking Water?" Environmental Engineering Division. Specialty Conference. Walter K. Johnson and Dennis R. Martenson, eds. Minneapolis, MN. July 14-16, 1982; 237-245.
- 286.- RETIEF, D.H. et al.: "The quantitative analyses of Sr, Au, Br, Mn and Na in normal human enamel and dentine by neutron activation and high resolution gamma spectrometry." J. Dent. Assoc. S. Africa 1971; 26:63-9.
- 287.- RETIEF, D.H. et al.: "The quantitative analysis of sixteen elements in normal human enamel and dentine by neutron activation analysis and high resolution gamma-spectrometry." Arch. Oral Biol. 1971; 16:1257-67.
- 288.- RETIEF, D.H. et al.: "Selenium content of tooth enamel obtained from two South African ethnic groups." J. Dent. Res. 1976; 55:701.
- 289.- RETIEF, D.H. et al.: "Mineral composition of enamel from population groups with high and low caries incidence." J. Dent. Res. 1978; 57:150. Abst. 302.
- 290.- REVIS, N.W. et al.: "Atherosclerosis and hypertension induction by lead and cadmium ions: an effect prevented by calcium ion." Proc. Natl. Acad. Sci. USA. Oct. 1981; 78(10):6494-8.
- 291.- RIOBOO, R.: "Estudio epidemiológico de las enfermedades buco-dentarias en una zona no fluorada de Madrid," Revista de Sanidad e Higiene Pública. 1980; 53:1-18.
- 292.- RIOBOO, R.: "El flúor, los metales traza y la salud dental." Comunicación personal al I Encuentro Monográfico sobre Problemas del Agua. Madrid, Abril 1988.
- 293.- RIOBOO, R.; CATALAN, B.: "Selenio y salud buco-dentaria." Comunicación al I Encuentro Monográfico sobre Problemas del Agua. Madrid, Abril 1988.
- 294.- RIOBOO, R.; CATALAN, B.: "Molibdeno y Litio y salud buco-dentaria." Comunicación al I Encuentro Monográfico sobre problemas del Agua. Madrid, Abril 1988.

- 295.- RITCHIE, D.B.: "Surface enamel magnesium and its possible relation to incidence of caries." *Nature* 1961; 190:458-9.
- 296.- ROBERTS, P.V.: "Removal of Trace Contaminants From Reclaimed Water During Aquifer Passage." EPA-570/9-79-020; W. Kuhn and H. Sontheimer, eds. Karlsruhe, F.R.Germany. September 11-13, 1978; 647-672.
- 297.- ROBERTSON, J.S.: "Minerals and Mortality." *JAWWA*. August 1979; 408-12.
- 298.- ROBERTSON, J.S.; PARKER, V.: "Crib Deaths and Sodium in Water." *JAWWA*. August 1979; 413-6.
- 299.- ROLLA, G.: "On the role of calcium fluoride in the cariostatic mechanism of fluoride." *Acta Odontol. Scand.* 1988; 46:341-5.
- 300.- ROSEN, S.; PENTER, S.: "Effect of fluoride and magnesium on streptococci and dental caries in rats." *IADR Abst.* 400. *J. Dent. Res.* 1972; 51:148.
- 301.- ROTHMAN K.G. et al.: "Dental caries soil content of trace metals in two Colombian villages." *J. Dent. Res.* 1972; 51:1686.
- 302.- RYGH, O.: "Recherches sur les oligo-elements: De l'importance du thallium et du vanadium, du silicium et du fluor." *Bull. Soc. Chim. Biol.* 1949; 31:1403-7.
- 303.- SAFE DRINKING COMMITTEE, NATIONAL RESEARCH COUNCIL.: "Drinking Water and Health." Washington, D.C., National Academy of Sciences. 1977; 369-400.
- 304.- SAXEN, L. et al.: "Occurrence of caries and periodontal disease in selenium-treated patients with Sjogren's disease." *Scand. J. Den. Res.*, Oct. 1983; 91(5):356-9.
- 305.- SCHAMSCHULA, R.G. et al.: "Plaque minerals and caries experience: Associations and interrelationships." *J. Dent. Res.* 1978; 57:427-32.
- 306.- SCHAMSCHULA, R.G. et al.: "WHO Study of Dental Caries Etiology in Papua-New Guinea." Geneva, WHO, 40;1978.

- 307.- SCHAMSCHULA, R.G. et al.: "Oral health of Australian children using surface and artesian water supplies." Community Dent. Oral Epidemiol., Feb. 1981; 9(1):27-31.
- 308.- SCHNEIDER, K.N.: "Dental caries, enamel composition, and subsistence among prehistoric Amerindians of Ohio." Am. J. Phys. Anthropol (UNITED STATES), Sep. 1986; 71(1):95-102.
- 309.- SCHRAUZER, G.M. et al.: "Cancer mortality correlation studies III: Statistical associations with dietary selenium intake." Bioinorg Chem 1977; 7:23-34.
- 310.- SCHROEDER, H.A. et al.: "Essential metals in man: Magnesium." J. Chron. Dis. 1969; 21:815-41.
- 311.- SCHROEDER, H.A. et al.: "Essential trace elements in man: Molybdenum." J. Chron. Dis. 1970; 23:481-99.
- 312.- SCHROEDER, H.A. et al.: "Trace metals in man: Strontium and barium." J. Chron. Dis. 1972; 25: 491-517.
- 313.- SCHROEDER, H.A.; MITCHENER, M.: "Effect of boron on life span of mice." J. Nutr. 1975; 105:421-4.
- 314.- SCHWARZ, K; MILNE, D.B.: "Growth effects of vanadium in rats." Science 1971; 174:426-8.
- 315.- SEPPA, L. et al.: "A 2-year report on caries prevention by fluoride varnishes in a community with fluoridated water." Scand. J. Dent. Res. Apr. 1981; 89(2): 143-8.
- 316.- SHARRET, A.R.: "Water hardness and cardiovascular disease elements in water and human tissues." The Science of the Total Environment, 1977; 7:217-26.
- 317.- SHARRET, A.R. et al.: "Daily Intake of Lead, Cadmium, Copper, and Zinc from Drinking Water: The Seattle Study of Trace Metal Exposure." Environmental Research, 1982; 28:456-75.
- 318.- SHARRET, A.R. et al.: "Components of variation in lead, cadmium, copper, and zinc concentration in home drinking water: The Seattle Study of Trace Metal Exposure." Environ Res (U. S.) Aug. 1982; 28(2):476-98.

- 319.- SHARRETT, A.R. et al.: "Daily intake of lead, cadmium, copper, and zinc from drinking water: The Seattle Study of Trace Metal Exposure." Environ Res (UNITED STATES), Aug. 1982; 28(2):456-75.
- 320.- SHAW, J.H.: "Ineffectiveness of sodium copper chlorophyllin in prevention of experimental dental caries." N.Y. State Dent. J. 1950; 16:503-5.
- 321.- SHAW, J.H.; GRIFFITHS, D.: "Developmental and post-developmental influences on the incidence of experimental dental caries resulting from dietary supplements by various elements." Arch. Oral Biol. 1961; 5:301-22.
- 322.- SHEARER, T.R.: "Developmental and post-developmental uptake of dietary organic and inorganic selenium into the molar teeth of rats." J. Nutr. 1975; 105: 338-47.
- 323.- SHEARER, T.R.; HADJIMARKOS, D.M.: "Geographic distribution of selenium in human milk." Arch. Environ Health, 1975; 30:230-3.
- 324.- SHEARER, T.R.; RIDLINGTON, J.W.: "Fluoride-selenium interaction in the hard and soft tissues of the rat." J. Nutr. 1976; 106:451-4.
- 325.- SHEARER, T.R.; SUTTIE, J.W.: "Discussion of Paper by Larson, R. Animal studies relating to caries inhibition by fluoride." Caries Res. 1977; 11: (Sup.1), 53-7.
- 326.- SHEARER, T.R. et al.: "Influence of cadmium on caries and the cariostatic properties of fluoride in rats." Arch. Environ Health 1980; 35:176-80.
- 327.- SILVERSTONE, L. M.: "Remineralization and enamel caries: significance of fluoride and effect on crystal diameters in Demineralisation and Remineralisation of the Teeth: IRL PRESS. Oxford: Washington, 1982.
- 328.- I Simposium Internacional sobre el Flúor. Escuela de Estomatología U.C.M., Madrid, 4-XII-1972.
- 329.- II Simposium Internacional sobre el Flúor. Escuela de Estomatología. Universidad de Barcelona. Barcelona 8-III-1975.

- 330.- III Symposium Internacional sobre el Flúor. Escuela de Estomatología. Universidad de Sevilla. Sevilla, 31-I-1986.
- 331.- SMITH, M. I.; WESTFALL, B.B.: "The selenium problem in relation to public health." Public Health Rep. 1936; 51:1446-1505.
- 332.- SMITH, M.I.; WESTFALL, B.B.: "Further field studies on the selenium problem in relation to public health." Public Health Rep. 1937; 52:1375-84.
- 333.- SONNEBORN, M.; MANDELKOW, J.: "German studies on health effects of inorganic drinking water constituents." Sci. Total Environ, Apr. 1981; 18:47-60.
- 334.- SONNEBORN, M. et al.: "Health effects of inorganic drinking water constituents, including hardness, iodide, and fluoride." CRC Critical Reviews in Environmental Control. 1983. Vol.13, Issue I. 1-22.
- 335.- SOREMARK, R.: "Vanadium in some biological specimens." J. Nutr. 1967; 92:183-90.
- 336.- SORG, T. J.: "Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics. Part 1" JAWWA. Feb. 1978; 105-12.
- 337.- SORG, T.J.; LOGSDON, G.S.: "Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics: Part 2." JAWWA. July 1978; 379-93.
- 338.- SORG, T.J. et al.: "Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics: Part 3." JAWWA. July 1978; 680-91.
- 339.- SORG, T. J.: "Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics: Part 4." JAWWA, August, 1979; 454-66
- 340.- STEADMAN, L.T. et al.: "Distribution of strontium in teeth from different geographic areas." J.A.D.A. 1958; 57:340-4.
- 341.- STEENHOUT, A.; POURTOIS, M.: "Lead accumulation in teeth as a function of age with different exposures." Br. J. Ind. Med. 1981; 38:285-92.

- 342.- STOOKEY, G.K.; MUHLER, J.C.: "Effect of molybdenum on fluoride retention in the rat." J. Dent. Res. 1960; 39:671, (Abs).
- 343.- STOROZHEVA, N.N.: "(Lead and tin content of human teeth in health and dental caries.)" Stomatologiya (Mosk) 1963; 42:44-8.
- 344.- STYRUD, J. et al.: "Induction of skeletal malformations in the offspring of rats fed a zinc deficient diet" Ups. J. Med. Sci. (SWEDEN), 1986; 91(1):29-36.
- 345.- SUCHLOV, B.P. et al.: "The study of the influence of selenium on the dental caries of the population of Chernovitsi region." Stomatologia 1973; 52: 21-3.
- 346.- SUGA, S.: "Mechanism of Tooth enamel formation (Part. IV Disturbed Formation, pag. 259-303)." Quintessence Publishing Co., Inc. 1983.
- 347.- SWIFT, P.: "A method for the trace element analysis of dental tissues." Br. Dent. J. 1967; 123:326-7.
- 348.- SUTCLIFFE, P.: "A clinical study of mandibular incisor caries." Hardwick J.L., Held, H.R., Konig, K.G. (eds): Advances in Fluorine Research and Dental Caries Prevention, 1965; 3:159-63.
- 349.- TAKUMA, S. et al.: "Ultrastructural studies of disturbances in amelogenesis induced in rat incisors by fluoride and strontium administration." In Mechanisms of Tooth enamel formation: Suga, S.- Quintessence Publishing Co., Inc. 1983.
- 350.- TAMURA, T.; MORIYA YU.: "Studies on the toxicity of drugs. XI. Toxicity of cadmium." Jap. J. Pharmacol. 1973; 23:129 (Abst).
- 351.- TANK, G.; STORVICK, C.A.: "Effect of naturally occurring selenium and vanadium on dental caries." J. Dent. Res. 1960; 39:473-88.
- 352.- TAYLOR, F.B.: "Significance of trace elements in public finished water supplies." J. Am. Water Works Assoc. 1963; 55:619.

- 353.- TEMPESTINI, O.; PAPPALARDO, G.: "Combined effect of action of vanadium and fluoride on experimental caries." *Panminerva Med.* 1960; 2:334-48.
- 354.- THOMASSEN, P.R.; LEICESTER, J.M.: "Uptake of radioactive beryllium, vanadium, selenium, cerium and yttrium in the tissues and teeth of rats." *J. Dent. Res.* 1964; 43:346-52.
- 355.- TIPTON, I. H.; COOKE, M.J.: "Trace elements in human tissues. II. Adult subjects in U.S.A." *Health Phy.* 1963; 9:103-45.
- 356.- TOMAZIC, B. et al.: "Growth of calcium phosphates on hydroxyapatite crystals: The effect of magnesium." *Arch. Oral Biol.* 1975; 20:803-8.
- 357.- TONEBA, V.: "Prophylactic effects of some trace elements in experimental caries." *Stomatologiya (Sofia)*, 1982; 64(3):165-9.
- 358.- TOTH, K.: "Caries Prevention by Domestic Salt Fluoridation." *Akadémiai Kiadó. Budapest*, 1984.
- 359.- TREASURE, P.: "Effects of fluoride, lithium and strontium on extracellular polysaccharide production by *Streptococcus mutans* and *Actinomyces viscosus*." *J. Dent. Res.* 1981; 60:1601-10.
- 360.- TRELLES, R.A. et al.: "El Problema Sanitario de las Aguas Destinadas a la Bebida Humana, con Contenidos Elevados de Arsénico, Vanadio y Flúor. (Contribución al Estudio de su Corrección)." Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Instituto de Ingeniería Sanitaria. Publicación nº 4 1970.
- 361.- TUTHILL, R.W.; CALABRESE, E.J.: "Elevated sodium levels in the public drinking water as a contributor to elevated blood pressure levels in the community" *Arch. Environ Health.* Jul-Aug 1979; 34(4):197-203.
- 362.- UEMURA, M.: "Caricostatic effects of diluted molybdenum in rat." *Shika Igadu*, 1984; 47(3):279-95.
- 363.- UNDERWOOD, E.J.: "Trace elements in human and animal nutrition." ed 4, New York, Academic Press, 1977.

- 364.- VAN CAMPEN, D.R.; SCAIFE, P.V.: "zinc interference with copper absorption in rats." J. Nutr. 1967; 91:473-6.
- 365.- VRBIC, V.; STUPAR, J.: "Dental caries and the concentration of aluminium and strontium in enamel." Caries Res. 1980; 14(3):141-7.
- 366.- VITI, M.; MAZZA, A.: "Rapporto di interazione fra alcuni elementi traccia (Nota I)." Giornate internazionali di studio sulla prevenzione della carie dentaria. 9-10 April 1983. Arch. Stomatol (Napoli) 1984; XXIV:141-53.
- 367.- VITI, M. et al.: "Rapporto di interazione fra alcuni elementi traccia (Nota II)." Arch Stomatol (Napoli) Oct-Dic 1984; 25(4):315-22.
- 368.- VOORS, A.W. et al.: "Atherosclerosis and hypertension in relation to some trace elements in tissues." World Rev. Nutr. Diet. 1975; 20:299-326.
- 369.- WALTER, E. et al.: "Caricostatic Mechanisms of Fluorides." Journal of the European Organization for Caries Research (ORCA). Vol.11, Supplement, 1. 1977.
- 370.- WEI, S.H.; KOULOURIDES, T.: "Electron microprobe and microhardness studies of enamel remineralization." J. Dent. Res. 1972; 51:648-51.
- 371.- WEI, S.H.: "Clinical uses of fluorides." Lea & Febiger 1985.
- 372.- WEINMANN, J.P.: "Effect of strontium on the incisor in the rat. I. Ingestion of small doses of strontium chloride as a means of measuring in the rat of incremental dentine apposition." J. Dent. Res. 1942; 21:497-9.
- 373.- WENLOCK, R.V. et al.: "Trace nutrients. 2. Manganese in British food." Br. J. Nutr. 1979; 41:253-61.
- 374.- WESTENDORF, J.R.; MIDDLETON, A.C.: "Chemical Aspects of the Relationship Between Drinking Water Quality and Long-Term Health Effects: An Overview." JAWWA. August 1979; 417-21.
- 375.- W.H.O. "Fluorine and Fluorides." Environmental Health. Criteria 36. Geneva 1984

- 376.- W.H.O.: "Expert Committee on Water Fluoridation." Technical Report. Series N° 146.
- 377.- W.H.O.: "Appropriate use of fluorides for human healthh." Edited by J.J. Murray. Geneva, 1986.
- 378.- WIDENHEIM, J. et al.: "Fluorine concentration in primary tooth enamel in 6-year-olds after 3 years of daily intake of fluoride-containing tablets (Fludent)." Swed. Dent. J. 1981; 8(4):203-7.
- 379.- WISOTSKY, J.; HEIN, J.W.: "Effects of drinking solutions containing metallic ions above and below hydrogen in the electromotive series on dental in the Syrian hamster." JADA, 1958; 57:796-800.
- 380.- WOLTGENS, J.H. et al.: "Correlation between some salivary test, oral hygiene and caries in children." J. Biol. Buccale, Sep. 1984; 12(3):247-52.
- 381.- YAEGER, J.A.: "Recovery of rat incisor dentin from abnormal mineralization produced by strontium and fluoride." Anat. Rec. 1966; 154:661-73.
- 382.- ZDANOWICZ, J.A. et al.: "Inhibitory effects of barium on human caries prevalence." Community Dent. Oral Epidemiol. (DENMARK) Feb. 1987; 15(1):6-9.